G. E. VILLAR

Profesor de Química Física en la Facultad de Ingeniería
Profesor de Química Coloidal en el Instituto de
Estudios Superiores de Montevideo

Cinética de los Sistemas Dispersos

MOVIMIENTO BROWNIANO
ELECTROFORESIS
ELECTROOSMOSIS

MONTEVIDEO
"IMPRESORA URUGUAYA" S. A.
Cerrito y Juncal
1940

CINETICA
DE LOS
SISTEMAS DISPERSOS



G. E. VILLAR
PROFESOR DE QUIMICA FISICA EN LA FACULTAD DE INGENIERIA
PROFESOR DE QUIMICA COLOIDAL EN EL INSTITUTO DE
ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTEVIDEO

CINETICA

DE LOS

SISTEMAS DISPERSOS

MOVIMIENTO BROWNIANO
ELECTROFORESIS
ELECTROOSMOSIS

MONTEVIDEO
«IMPRESORA URUGUAYA», S. A.
Cerrito y Juncal
1940



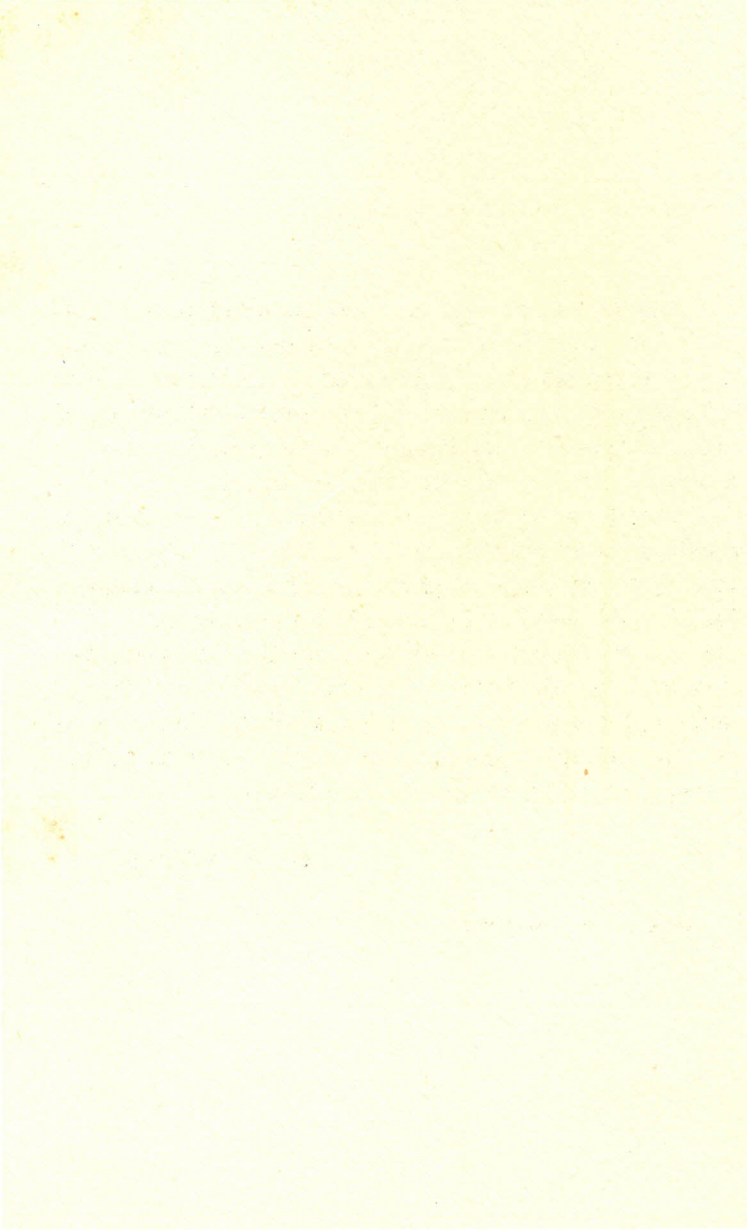
PREFACIO

Circunstancias ajenas a mi voluntad hacen aparecer este pequeño volumen en el que he reunido las notas utilizadas para la preparación del cursillo sobre "CINETICA DE LOS SISTEMAS DISPERSOS", dictado en el mes de Agosto en la Facultad de Ingeniería, bajo los auspicios del Instituto de Estudios Superiores.

Notas, que en forma más modesta, hubiera deseado publicar en el "Boletín de la Facultad de Ingeniería", con el fin de proporcionar a los alumnos de Química Física y de Química Coloidal, una breve síntesis sobre algunas propiedades de los sistemas dispersos que han adquirido en los últimos años una importancia considerable, tanto por las afirmaciones teóricas que de ellas se han derivado, como por sus interesantísimas aplicaciones dentro del campo de la Técnica.

G. E. VILLAR.

Montevideo, Noviembre de 1940.



ÍNDICE

I. — INTRODUCCION

La constitución de los sistemas dispersos. — Los sistemas dispersos son de carácter polifásico, y por lo general están constituídos por una fase sólida, líquida o gaseosa, dispersa en el seno de otra denominada externa.

De acuerdo con el grado de división de la fase dispersa, sus dimensiones pueden ser macroscópicas (hasta 0,1 mm), microscópicas (0,1 mm a 0,1 μ), ultramicroscópicas (0,1 μ a 1 mμ) y submicroscópicas (inferiores al mμ) (1).

Cuando el orden de magnitud de la fase dispersa se encuentra dentro de los límites ultramicroscópicos y submicroscópicos, los sistemas dispersos se caracterizan por su gran estabilidad, pudiendo clasificarse en dos grandes grupos: los **soles** en que la fase dispersa es visible al ultramicroscopio, y las **soluciones,** en que la fase dispersa se encuentra al estado iónico o molecular.

La diferencia entre los soles y las soluciones, residiría en el grado de división de la fase dispersa. En los primeros es posible poner de manifiesto la presencia de dos fases; pero no así en las últimas.

Por consiguiente, los soles serían realmente sistemas polifásicos, mientras que las soluciones podrían considerarse como sistemas homogéneos (2).

Según **Malfitano,** la complejidad creciente de las unidades materiales o individuos químicos en que reside la especificidad de los compuestos, estaría definida por la siguiente regla: toda unidad material está constituída por un número determinado de unidades materiales de un grado inferior, reunidas de acuerdo con una estructura determinada; cada unidad material, al asociarse con un número determinado de otras unidades según una estructura determinada, constituye una unidad de grado superior (3).

Las nociones de unidades y de fases, serían según **Malfitano** netamente distintas; la fase correspondería a un conjunto de unidades en número indeterminado, con la particularidad de que una variación en el número de unidades reunidas no originaría un cambio en el carácter químico del sistema, o sea la formación de una unidad distinta de la precedente.

Considerando desde este punto de vista a la constitución de los soles y de las soluciones, correspondería a los primeros un grado de complejidad mayor que justificaría su heterogeneidad, dado que en ellos, la fase dispersa se encontraría constituída por polímeros o por conjuntos plurimoleculares (micelas).

La cinética de los sistemas dispersos se refiere especialmente a las propiedades mecánicas que presentan estos sistemas ya sea al estado de equilibrio térmico o bajo la influencia de una fuerza exterior. — Estas propiedades son perceptibles cuando el grado de división de la fase dispersa se encuentra dentro del dominio microscópico, pero se hacen mucho más notables cuan-

do el grado de dispersión alcanza al dominio ultramicroscópico.

La cinética de los sistemas dispersos comprendería por lo tanto fundamentalmente, el estudio mecánico de los soles, es decir, de los sistemas denominados coloidales.

Clasificación de los suspensoides. — **Wo Ostwald** ha establecido de acuerdo con las características de la fase dispersa y del medio de dispersión, la clasificación que se detalla en el Cuadro I (4).

CUADRO I

Clasificación de los sistemas dispersos

Fase dispersa	Medio de dispersión	Ejemplo
Líquido	Gas	Nubes, gases al estado crítico
Sólido	»	Aereosoles, humos
Gas	Líquido	Espumas
Líquido	»	Emulsiones
Sólido	»	Hidrosoles u organosoles
Gas	Sólido	Inclusiones gaseosas
Líquido	»	Geles
Sólido	»	Soles sólidos (vidrio rubí)

Teniendo en cuenta que las propiedades cinéticas de la materia son mucho más acentuadas en el estado

fluído que en el estado sólido, sólo se considerarán en los capítulos siguientes las características de los suspensoides que tengan a un fluído por medio de dispersión.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1). — **J. Alexander.** — Colloid Chemistry. — Chapman & Hall Ltd. London, 1937.

(2). — **E. S. Hedges.** — Colloids. — Edward Arnold & Co. London, 1931.

(3). — **G. Malfitano y M. Catoire.** — Les composés micellaires. —Hermann & Cie. París, 1934.

(4). — **Wo Ostwald.** — Theoretical and Applied Colloid Chemistry. — John Wiley & Sons. Inc. New York.

II. — EL MOVIMIENTO BROWNIANO

Características generales del movimiento browniano. — Al efectuarse la observación microscópica de un fluído que contenga partículas de dimensiones suficientemente pequeñas dispersas en él, se constata que estas partículas se encuentran animadas de una continua agitación ó vibración, la que fué observada por primera vez en el año 1827 por **R. Brown** (1).

Este fenómeno, que para los físicos del siglo pasado sólo constituyó una curiosidad científica, adquirió luego una importancia considerable al demostrarse que el movimiento browniano constituye una de las pruebas más evidentes y directas de la realidad molecular.

Al observarse con un microscopio de suficiente aumento la gota de un líquido que contenga partículas muy finas en suspensión, por ejemplo, gránulos de polen o partículas dispersas al estado coloidal, se constata que todas las partículas comprendidas dentro del campo del microscopio se encuentran en movimiento incesante.

Cada partícula dispersa en el líquido, sin exceptuar una, está sometida a una agitación continua en todo sentido, sin apartarse mucho de su posición media.

Esta agitación se caracteriza por ser esencialmente irregular, y se manifiesta como resultante de una rá-

pida sucesión de impulsiones ejercidas en todo sentido sobre la partícula, sin obedecer aparentemente a ninguna ley (2).

El movimiento browniano, se presenta a la observación microscópica como una especie de trepidación u oscilación de la partícula, simultáneamente con desplazamientos relativamente importantes al cabo de un cierto tiempo.

Cuando las partículas presentan alguna irregularidad perceptible, se constata además, que giran sobre sí mismas en forma aparentemente irregular.

El movimiento de cada partícula es independiente, aún del de las más próximas. Sin embargo, aún cuando en cada instante los movimientos individuales de las partículas dispersas no parezcan obedecer a ninguna ley, al considerarse el fenómeno en su conjunto, se pone de manifiesto una evidente regularidad, presentándose siempre con idénticos caracteres generales, y manteniéndose siempre igual el valor medio de las oscilaciones irregulares.

Esta aparente contradicción entre las características generales y particulares del movimiento browniano, se presenta en numerosos fenómenos gobernados por la ley del azar, que considerados en conjunto se señalan por esta regularidad media que no es afectada por las variaciones individuales, y que resulta del gran número de casos observados.

Un golpe de vista al campo microscópico, basta para poner en evidencia que la rapidez y amplitud del movimiento de las partículas dispersas únicamente dependen de la magnitud de éstas; siendo aquellas carac-

terísticas tanto más acentuadas, cuanto menor es el tamaño de las partículas.

Las investigaciones realizadas por numerosos autores, entre los que cabe mencionar a **Wiener, Carbonelle, Cantoni y Gouy,** vinieron a demostrar que a temperatura constante, y en ausencia de toda causa exterior, el movimiento browniano varía con la viscosidad del fluído que sirve de medio de dispersión, y con las dimensiones de las partículas dispersas; siendo sensiblemente independiente de la naturaleza de las mismas. Por consiguiente, si se dispersan en el mismo fluído, partículas sólidas, líquidas ó gaseosas de igual magnitud, sus movimientos brownianos presentarán a determinada temperatura, características similares.

Esta particularidad demuestra que la causa del fenómeno debe residir en el propio fluído, del que las partículas dispersas pondrían en evidencia su agitación interna, con tanta más exactitud cuanto menores fueran sus dimensiones.

Como se han registrado idénticos resultados en la observación de partículas dispersas en medios líquidos ò gaseosos, el movimiento browniano sería el único de los fenómenos físicos hasta ahora conocidos, que en ausencia de toda otra causa exterior, pondría de manifiesto en forma visible el estado de constante agitación interna de los fluídos en equilibrio.

La actividad del movimiento browniano. — Al estudiarse el movimiento browniano, se trató de deducir el valor de la "velocidad media de agitación", siguiendo

en lo posible la trayectoria de una partícula; habiéndose obtenido de esta manera velocidades de algunos micrones por segundo, para partículas de dimensiones del orden del micrón.

Tales apreciaciones eran groseramente falsas, pues las trayectorias seguidas por las partículas son tan extraordinariamente complicadas, y las variaciones de su movimiento tan rápidas y frecuentes, que es imposible determinar su recorrido exacto (3).

En realidad, debería admitirse que a cada choque molecular, se produciría un cambio en el movimiento de la partícula, el cual en las condiciones ordinarias se produciría en intervalos de tiempo del orden de 10^{-21} de segundo (4).

Para la observación directa, llevada al límite mediante el registro cinematográfico de las posiciones de la partícula cada 10^{-5} de segundo, los detalles de la trayectoria son extremadamente complicados, y sin embargo, se encuentran aún muy lejos de la realidad. La trayectoria real no tendría por consiguiente "longitud" medible, ni podría deducirse siquiera su valor aproximado de ningún polígono inscripto (4).

Por los motivos que se acaban de expresar, la "velocidad media aparente" de una partícula, varía extraordinariamente en magnitud y dirección, sin tender a un límite cuando el tiempo de observación decrece; siendo imposible trazar ni aún en forma aproximada la tangente en punto alguno de la trayectoria.

Dejando a un lado la velocidad real no medible, y eludiendo las dificultades presentadas por la trayec-

toria extremadamente complicada, descrita por una partícula en un tiempo dado, **Einstein** y **Smoluchowski**, eligieron como magnitud característica del movimiento browniano, al segmento rectilíneo que une los puntos de partida y de llegada de una partícula en un intervalo de tiempo determinado; siendo este segmento tanto mayor cuanto más viva es la agitación de la partícula.

La proyección de dicho segmento sobre un plano horizontal, percibida directamente por la observación microscópica en las condiciones habituales, ha sido denominada "desplazamiento horizontal" (3).

La experiencia ha demostrado que el desplazamiento medio de una partícula es doble, cuando la duración de la observación es cuádruple y que es diez veces mayor cuando el período de observación se centuplica.

Es decir, que el cuadrado medio $\overline{D^2}$ de los desplazamientos horizontales producidos durante el intervalo de tiempo τ, aumenta proporcionalmente a dicho intervalo, o sea que:

$$\frac{\overline{D^2}}{\tau} = \text{constante}$$

Como el cuadrado medio $\overline{X^2}$ de las proyecciones de los desplazamientos D sobre el eje de las x, es igual al cuadrado medio $\overline{Y^2}$ de las proyecciones de dichos desplazamientos sobre el eje de las y (5), y como:

$$\overline{X^2} + \overline{Y^2} = \overline{D^2}$$

Se deduce que:

$$\overline{X^2} = \frac{1}{2} \overline{D^2}$$

de donde:

$$\frac{\overline{X^2}}{\tau} = \text{constante}$$

Este cociente se ha denominado "actividad del movimiento browniano", y caracteriza la agitación de cada partícula.

Por medio de desarrollos analíticos, a que se hace referencia más adelante, **Einstein** dedujo que:

$$\frac{\overline{X^2}}{\tau} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3\pi r \eta}$$

Siendo: η , la viscosidad del fluído.
T , su temperatura absoluta.
N = (6,066 ± 0,005) 10^{23} mol^{-1}
R = (8,3136 ± 0,0010) 10^{7} erg. $grad.^{-1}$ mol^{-1}
r , el radio de la partícula en movimiento.

Por medio de una cámara clara es posible trazar sobre un papel las posiciones ocupadas por determinada partícula en intervalos regulares de tiempo, por ejemplo cada 30 segundos. Los segmentos que unan a los puntos sucesivos, corresponderán a los desplazamientos horizontales, en la respectiva escala.

La figura 1 reproduce tres poligonales trazadas por **J. Perrin** (3), marcando cada 30 segundos las posiciones ocupadas por un gránulo de mastic de 0,53 μ de radio.

Estas poligonales, de las cuales una corresponde a 50 posiciones consecutivas del mismo gránulo, sólo dan una idea muy lejana de la prodigiosa complicación de las trayectorias reales. En efecto, si las posiciones de la partícula se hubieran punteado de segundo en segundo, cada uno de los segmentos rectilíneos se encon-

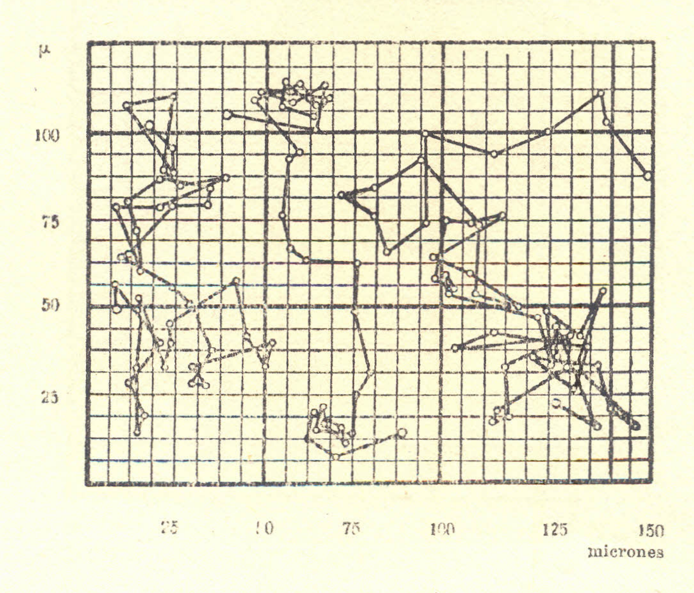


Figura 1

traría sustituído por una poligonal de 30 lados, de disposición tan complicada como la de las que aparecen en la figura. La trayectoria aproximada así obtenida, se complicaría aún más, si se continuara reduciendo el intervalo de observación.

La figura 2 corresponde a las trayectorias trazadas por **Henri** (6), al estudiar el movimiento browniano de glóbulos de latex de caucho (Haevea Brasil) de 1μ de diámetro medio. Las posiciones de los glóbulos fueron registrados cinematográficamente cada 1/20 de se-

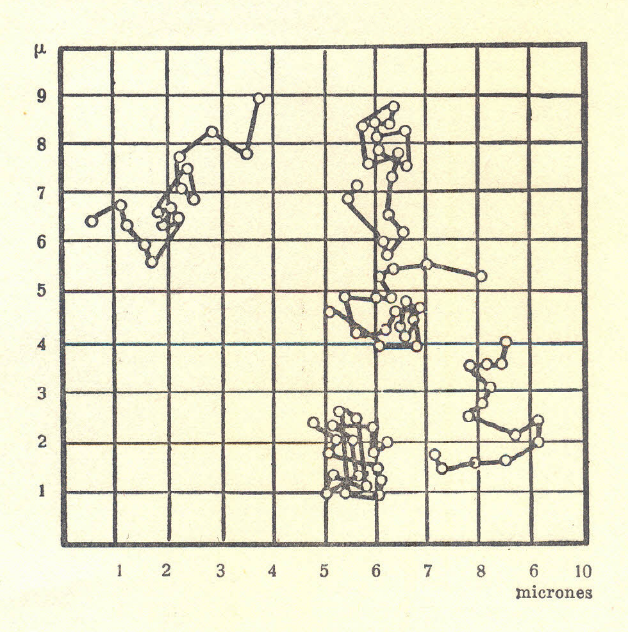


Figura 2

gundo, siendo la duración de cada pose igual a 1/320 de segundo.

Las trayectorias que aparecen en la figura 2, presentan el mismo aspecto que las trazadas por **J. Perrin,** con la diferencia de que el intervalo de tiempo corres-

pondiente a cada desplazamiento parcial es en este caso 600 veces menor.

Para obtener el valor del cuadrado medio $\overline{X^2}$ de las proyecciones de los desplazamientos D según el eje de las x, necesario para calcular por medio de la fórmula de **Einstein** la actividad del movimiento browniano, basta con medir directamente los desplazamientos horizontales, sin preocuparse de su dirección, puesto que de acuerdo con lo anteriormente expuesto, se cumple que:

$$\overline{X^2} = \frac{\sum D^2}{2n}$$

siendo n, el número de segmentos contenidos en la poligonal considerada.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1). — **R. Brown.** — Philosophical Magazine, (2), IV, 161, 1828.
(2). — **G. Gouy.** — Revue Générale des Sciences, VI, 1, 1895.
(3). — **J. Perrin.** — Les Atomes. — Félix Alcan. París, 1936.
(4). — **R. H. Fowler.** — Statistical Mechanics. — Cambridge University Press. Cambridge, 1936.
(5). — **J. Duclaux.** — Mouvement Brownien. — Hermann & Cie. París, 1937.
(6). — **V. Henri.** — Matiére et Energie. — Hermann & Cie. París, 1933.



III. — LAS PROPIEDADES DE LOS SISTEMAS DISPERSOS Y LAS LEYES DE LA PROBABILIDAD

El movimiento browniano obedece a las leyes del azar. — Las teorías que explican el movimiento browniano como una consecuencia de la agitación molecular, se encuentran basadas en una afirmación susceptible de verificación experimental directa, según la cual el movimiento browniano es perfectamente irregular, y por lo tanto obedece a las leyes del azar.

De acuerdo con la teoría de **Maxwell,** los movimientos moleculares son perfectamente desordenados; es decir, que todas las direcciones del movimiento son igualmente probables, distribuyéndose las velocidades de las moléculas alrededor de cierto valor medio, determinado por las leyes de la probabilidad normal.

Si se considera la proyección según el eje de las x del recorrido de una partícula, y se establece que su movimiento se realice siguiendo las leyes del azar (1), experimentando la partícula desplazamientos elementales cuyas proyecciones sobre aquel eje tengan una longitud constante l, la probabilidad p del movimiento en el sentido positivo o negativo será igual a:

$$p = \frac{1}{2}$$

De acuerdo con uno de los teoremas fundamentales de Cálculo de Probabilidades (2), si la partícula ha experimentado n desplazamientos, la probabilidad P_b para que se hayan producido (n/2 - b) desplazamientos en el sentido negativo, y (n/2 + b) en el positivo; ó sea, para que haya un exceso de 2b desplazamientos en el sentido positivo, será igual a:

$$P_b = \frac{n!}{(n/2 - b)!\ (n/2 + b)!} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{n/2-b} \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{n/2+b}$$

Desarrollando los factoriales por la fórmula de Stirling y simplificando:

$$P_b = \frac{1}{\sqrt{\frac{\pi n}{2}}} \cdot e^{\frac{-2b^2}{n}} = \sqrt{\frac{2}{\pi n}} \cdot e^{\frac{-2b^2}{n}}$$

Haciendo:

$$\sqrt{\frac{2}{n}} = h$$

Se tendrá:

$$P_b = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-h^2 b^2}$$

Ahora bien, el desplazamiento experimentado por la partícula en las condiciones anteriormente establecidas, sería igual a:

$$X = 2bl$$

Por consiguiente, la expresión deducida anteriormente correspondería también al valor de la probabilidad para que la magnitud de la proyección del desplazamiento según el eje de las x, alcance el valor:

$$X = x_1 - x_0$$

siendo x_0 y x_1, las coordenadas de los puntos de partida y de llegada de la partícula en el intervalo de tiempo $n\tau$, en que τ sería el tiempo en que la partícula experimentaría el desplazamiento elemental de longitud l.

Por otra parte, si un acontecimiento se desarrolla siguiendo las leyes del azar, debe cumplirse de acuerdo con la ley de repartición de las desviaciones de la variable, que de m desplazamientos considerados, el número de los que tendrán sus proyecciones comprendidas entre las coordenadas x_0 y x_1, será igual a:

$$m \int_{x_1}^{x_2} \frac{1}{X\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{x^2}{\overline{X^2}}} dx$$

siendo $\overline{X^2}$ el cuadrado medio de las proyecciones de los desplazamientos según el eje de las x.

Esta expresión permite reconocer si una magnitud determinada, varía de una manera perfectamente irregular, habiendo sido empleada por **J. Perrin** para demostrar que los movimientos brownianos de las par-

tículas dispersas, son absolutamente desordenados como sucede con los movimientos moleculares.

En 205 medidas realizadas por **J. Perrin** (3), encontró la distribución de desplazamientos detallada en el Cuadro II.

CUADRO II

Repartición estadística de los desplazamientos

Dimensiones de los desplazamientos X según el eje de las x (μ)	Número de desplazamientos de dimensiones comprendidas entre los valores indicados	
	Observados	Calculados
De 0 a 1,7	48	44
» 1,7 » 3,4	38	40
» 3,4 » 5,1	36	35
» 5,1 » 6,8	29	28
» 6,8 » 8,5	16	21
» 8,5 » 10,2	15	15
» 10,2 » 11,9	8	10
» 11,9 » 13,6	7	5
» 13,6 » 15,3	4	4
» 15,3 » 17,0	4	2

J. Perrin (4) realizó otra verificación aún más notable, transportando los desplazamientos horizontales paralelamente a sí mismos, hasta un origen común. Las extremidades de los vectores así obtenidos, se distribuyeron en la forma indicada en la figura 3, semejante a la distribución de los impactos en el tiro al blanco.

En esta figura se han representado los desplazamientos horizontales obtenidos en 500 observaciones realizadas cada 30 segundos sobre un gránulo de goma guta de 0,367μ de radio; correspondiendo los radios de los círculos a los valores 1,96μ, 3,92μ, 5,88μ, etc.

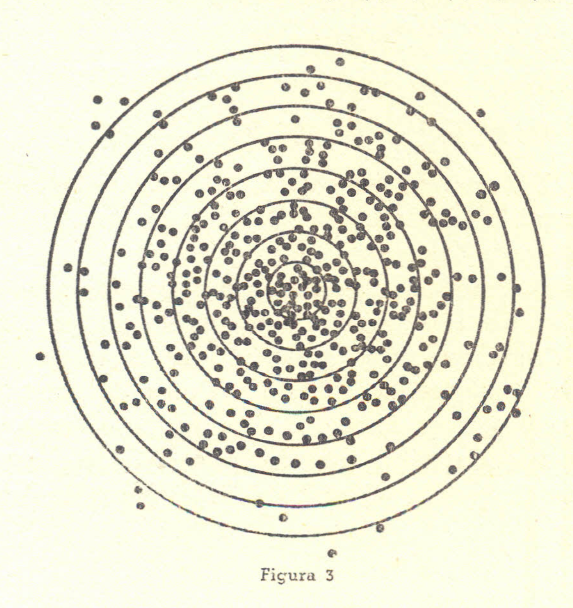


Figura 3

Estas investigaciones experimentales han venido a poner en evidencia que el movimiento browniano obedece a las leyes del azar.

La distribución estadística de los sistemas dispersos. — Considerando un sistema disperso en equilibrio térmico a la temperatura T, el sistema se encontraría definido por los valores de un cierto número s de

parámetros; por ejemplo, las coordenadas y velocidades de las partículas componentes del sistema.

La probabilidad $d\omega$ para que en un instante determinado los parámetros tengan simultáneamente valores comprendidos entre p_1 y $(p_1 + dp_1)$, p_2 y $(p_2 + dp_2)$, ..., p_s y $(p_s + dp_s)$, es igual a:

$$d\omega = Ce^{-\frac{NE}{RT}} dp_1\, dp_2 \ldots\ldots dp_s$$

siendo E la energía del sistema, C una constante que no interesa determinar, y N, R y T correspondiendo a su significado habitual.

Considerando un parámetro $p\alpha$ accesible a la observación, por ejemplo la coordenada de una partícula, y admitiendo que dicho parámetro se encuentre definido sin ambigüedades por los valores de todos los parámetros p, la probabilidad para que su valor se encuentre comprendido entre $p\alpha$ y $p\alpha + dp\alpha$, estará dada por la suma de las probabilidades parciales $Adp\alpha$, igual a:

$$Adp\alpha = \int Ce^{-\frac{NE}{RT}} dp_1\, dp_2 \ldots . dp_s$$

extendiéndose la integral a todas las combinaciones de parámetros para los cuales $p\alpha$ tenga un valor comprendido $p\alpha$ y $p\alpha + dp\alpha$.

Cuando por la naturaleza del problema todos los valores posibles de $p\alpha$ son igualmente probables, la magnitud A es independiente de $p\alpha$. Esto sucede si se

considera una partícula dispersa en el interior de un líquido, y se admite que no influya sobre su movimiento la acción de la gravedad; en tal caso, todas las posiciones de la partícula son igualmente probables (5).

Si se considera un segundo sistema que sólo difiera del primero en que actúa sobre él una fuerza dependiente de un potencial $\varphi(p\alpha)$, función únicamente de $p\alpha$ (por ejemplo la gravedad), si la energía del primer sistema es E, la del segundo será $(E + \varphi)$, debiéndose cumplir para este último:

$$d\omega' = C'e^{-\frac{N(E+\varphi)}{RT}} dp_1\, dp_2 \ldots dp_s$$

siendo C' otra constante, y teniendo $d\omega'$ igual significado que $d\omega$.

La probabilidad dW para que en un determinado momento el valor de $p\alpha$ en el segundo sistema, se encuentre comprendido entre $p\alpha$ y $p\alpha + dp\alpha$, será igual a:

$$dW = \int C'e^{-\frac{N(E+\varphi)}{RT}} dp_1\, dp_2 \ldots dp_s =$$

$$dW = C'e^{-\frac{N\varphi}{RT}} \int e^{-\frac{NE}{RT}} dp_1\, dp_2 \ldots dp_s =$$

$$dW = \frac{C'}{C}\, e^{-\frac{N\varphi}{RT}}\, A\, dp\alpha =$$

$$dW = A'\, e^{-\frac{N\varphi}{RT}} dp\alpha = F\,(p\alpha)\, dp\alpha \qquad \textbf{(2)}$$

En ausencia de la gravedad, las posiciones de la partícula dispersa en el interior del líquido son igualmente probables; en cambio la gravedad introduce un potencial proporcional a la altura de la partícula con respecto a determinado nivel.

Designando por g a la aceleración de la gravedad, V al volumen de la partícula, D a su densidad y δ a la densidad del líquido que sirve de medio de dispersión, introduciendo estos valores en la expresión (2) y refiriéndola a la coordenada vertical z, se tiene:

$$dW = Ce^{-\frac{N}{RT} Vg (D-\delta) z} dz \qquad (3)$$

Si en lugar de considerarse una partícula única, se tiene en cuenta un gran número de partículas independientes, el valor dW corresponderá a la concentración en altura del sistema disperso (5).

Llamando n_0 al número de partículas contenidas en la unidad de volumen del líquido al nivel cero, y n_h al número correspondiente al nivel h, es posible deducir de la expresión anterior la conocida fórmula de **Smoluchowski:**

$$2{,}303 \log \frac{n_0}{n_h} = \frac{N}{RT} (D-\delta) Vg$$

Esta fórmula fué verificada por **J. Perrin** y sus colaboradores, operando con emulsiones acuosas de goma guta y de resina mastic, cuidadosamente centrifugadas a los efectos de conseguir la homogeneidad en el tamaño de los gránulos dispersos (4).

En estas investigaciones se colocaba la preparación en una cubeta de 100 μ de profundidad y se determinaba microscópicamente el número de gránulos dispersos a diferentes alturas.

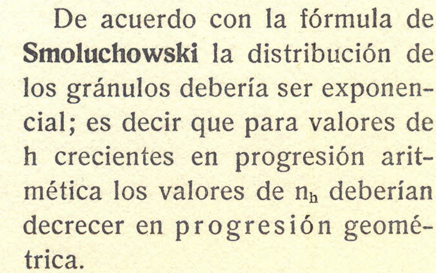


Figura 4

De acuerdo con la fórmula de **Smoluchowski** la distribución de los gránulos debería ser exponencial; es decir que para valores de h crecientes en progresión aritmética los valores de n_h deberían decrecer en progresión geométrica.

La experiencia confirmó esta deducción, y después de realizarse la numeración de 13000 gránulos de goma guta de 0,212μ de radio, se constató que las concentraciones a los niveles 5μ, 35μ, 65μ y 95μ, eran proporcionales a los números:

100, 47, 22,6 , 12

que se aproximan a la progresión geométrica:

100, 48, 23 , 11,1

La figura 4 ilustra respecto a los resultados obtenidos por **J. Perrin** en el estudio del equilibrio de sedimentación de un hidrosol de mastic, cuyos gránulos

tenían un diámetro medio de 1μ; habiéndose realizado las tres observaciones microscópicas a que se refiere la figura, a distancias verticales de 12μ (6).

Westgren realizó medidas semejantes investigando el equilibrio de sedimentación de los hidrosoles de oro; indicándose en el Cuadro III los valores encontrados operando con un hidrosol cuyas partículas tenían un radio de 21$\mu\mu$, y realizando las observaciones a niveles comprendidos entre 0 y 1100μ (1).

CUADRO III

Repartición estadística de las micelas de oro

Nivel h de observación (μ)	Número n de micelas	
	Observado	Calculado
0	889	886
100	692	712
200	572	572
300	426	460
400	352	369
500	253	297
600	217	239
700	185	192
800	152	154
900	125	124
1000	108	100
1100	78	80

De los resultados obtenidos en el estudio del equilibrio de sedimentación de los hidrosoles de oro y de

selenio, dedujo **Westgren** (1) mediante la fórmula de **Smoluchowski,** el valor de N, habiendo encontrado los siguientes resultados:

$5{,}97 \times 10^{23}$ $5{,}98 \times 10^{23}$ $5{,}95 \times 10^{23}$ $5{,}98 \times 10^{23}$
$6{,}05 \times 10^{23}$ $6{,}04 \times 10^{23}$ $6{,}20 \times 10^{23}$ $6{,}08 \times 10^{23}$
$5{,}97 \times 10^{23}$ $6{,}13 \times 10^{23}$ $6{,}04 \times 10^{23}$ $6{,}02 \times 10^{23}$
$6{,}06 \times 10^{23}$ $6{,}08 \times 10^{23}$ $6{,}11 \times 10^{23}$ 6.06×10^{23}
$6{,}09 \times 10^{23}$

$$\text{Valor medio: } N = 6{,}05 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Para tener una idea de la precisión de los resultados obtenidos por **Westgren,** basta tener presente que en la actualidad se admite para N el siguiente valor:

$$N = (6{,}066 \pm 0{,}005) \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

En investigaciones realizadas posteriormente por **Svedberg, Porter** y **Burton,** sobre el equilibrio de sedimentación de determinadas soluciones coloidales, se han encontrado algunas discordancias con los valores calculados por la fórmula de **Smoluchowski,** los que se atribuyen a variaciones de concentración producidas por corrientes de convección (1).

Como para las partículas muy pequeñas las velocidades de sedimentación son extremadamente reducidas, bastan ligeras diferencias de temperatura en la preparación, para producir notables perturbaciones en su equilibrio.

Numerosas investigaciones teóricas y experimentales sobre la distribución estadística de los sistemas dispersos, según la dirección vertical, han conducido a la conclusión de que en las dispersiones diluídas en equilibrio, se obtiene siempre la distribución exponencial de las partículas.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1). — **The Svedberg.** — Colloid Chemistry. — The Chemical Catalog Co. Inc. New York, 1928.

(2). — **G. Castelnuovo.** — Calcolo delle Probabilitá. — N. Zanichelli. Bologna, 1933.

(3). — **V. Henri.** — Matière et Energie. — Hermann & Cie. París, 1933.

(4). — **J. Perrin.** — Les Atomes. — Félix Alcan. París, 1936.

(5). — **J. Duclaux.** — Mouvement Brownien. — Hermann & Cie. París, 1937.

(6). — **J. Alexander.** — Colloid Chemistry. — Chapman & Hall Ltd. London, 1937.

IV. — LAS TEORIAS DEL MOVIMIENTO BROWNIANO

La ecuación general de Einstein. — Sustituyendo la noción de probabilidad por la noción de número o de concentración, la fórmula (2):

$$dW = A'e^{-\frac{N\varphi}{RT}} dp\alpha = F(p\alpha)\, dp\alpha$$

permite deducir el número de partículas cuya coordenada $p\alpha$ se encuentra comprendida entre $p\alpha$ y $p\alpha +$ $dp\alpha$, en un sistema sometido a la acción de una fuerza exterior derivada de un potencial φ.

Si el sistema disperso se encuentra en equilibrio, o sea si la función φ $(p\alpha)$ es independiente del tiempo (1), la expresión anterior permite calcular las variaciones de la magnitud $p\alpha$ bajo la influencia de los movimientos térmicos moleculares.

Como en estas condiciones, el sistema se encuentra sometido únicamente a la acción de dos influencias, la de la fuerza exterior y la de los movimientos moleculares, el equilibrio exigirá que ambas influencias sean iguales y de signo contrario.

Si se sitúa sobre el eje de las x, y a partir de un origen cualquiera, una longitud igual al valor de $p\alpha$,

a cada estado del sistema corresponderá un conjunto de puntos distribuídos desigualmente sobre dicho eje, de acuerdo con las características que correspondan a las partículas constituyentes.

Como consecuencia de la evolución del sistema, durante el tiempo t un determinado número n de puntos, pasarán de derecha a izquierda por el punto $x = p\alpha$, y un número n' pasará de izquierda a derecha.

Para calcular el número n de puntos que se desplazan bajo la acción de la fuerza derivada de un potencial φ, **Einstein** ha hecho intervenir una magnitud B, que ha denominado "movilidad del sistema con respecto a $p\alpha$".

Si la fuerza considerada fuera una atracción contrariada por la viscosidad del líquido que sirve de medio de dispersión, la magnitud B sería igual a la inversa de la constante de fricción κ, correspondiente a la resistencia viscosa opuesta al desplazamiento de las partículas.

De un modo general, B se encuentra definida por la ecuación:

$$\Delta = - B \frac{\delta\varphi}{\delta p\alpha} t$$

siendo Δ la variación del parámetro $p\alpha$ durante el tiempo t.

El análisis realizado por **Einstein** para calcular el número de puntos que se desplazan bajo la influencia de los movimientos térmicos es complicado, haciéndose intervenir en él la probabilidad para que la coordenada

p_α experimente en el intervalo de tiempo τ, una variación comprendida entre Δ y $\Delta + d\Delta$.

La condición de estabilidad del sistema conduce finalmente en dicho análisis a la siguiente ecuación de equilibrio:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{2\,RT}{N}\,B\tau \qquad (4)$$

El movimiento browniano de traslación. — Para el movimiento browniano de traslación, el parámetro p_α correspondería a la coordenada x de los puntos materiales, y la variación Δ de dicho parámetro en el intervalo de tiempo τ, correspondería a la proyección X de los desplazamientos horizontales según el eje de las x.

Por otra parte, de acuerdo con la ley de **Stokes**, la resistencia R opuesta por un líquido de viscosidad η, al desplazamiento de una partícula esférica de radio r, desplazándose con una velocidad v, estaría dada por la fórmula:

$$R = \kappa v = 6\,\pi\,r\,\eta\,v$$

por consiguiente, el valor de B sería igual a:

$$B = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{6\,\pi\,r\,\eta}$$

Introduciendo este valor en la ecuación (4) se tendrá:

$$\overline{X^2} = \frac{RT}{N}\,\frac{1}{3\,\pi\,r\,\eta}$$

expresión de la cual se deduce la fórmula anteriormente establecida para la actividad del movimiento browniano de traslación:

$$\frac{\overline{X^2}}{\tau} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi r \eta}$$

El movimiento browniano de rotación. — En el caso particular del movimiento browniano de rotación, el parámetro p_α es el ángulo de rotación de la partícula con respecto a uno de los ejes coordenados (obtenido por descomposición de la rotación en el espacio) (1).

Según **Kirchhoff**, un líquido de viscosidad η, opone al movimiento de una partícula esférica de radio r, que gira con una velocidad angular ω, una resistencia cuyo momento es igual a:

$$M = \kappa\omega = 8 \pi r^3 \eta \omega$$

En este caso:

$$B = \frac{1}{\kappa} = \frac{1}{8 \pi r^3 \eta}$$

e introduciendo este valor en la fórmula (4), se tendrá:

$$\overline{\Delta^2} = \frac{RT}{N} \frac{1}{4 \pi r^3 \eta} \tau$$

correspondiendo el valor $\overline{\Delta^2}$ al cuadrado medio de la componente del ángulo de rotación alrededor de un eje.

La actividad del movimiento browniano de rotación, sería por consiguiente igual a:

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{RT}{N} \frac{1}{4 \pi r^3 \eta}$$

El movimiento browniano y el Principio de la Equipartición de la Energía. — Las teorías que justifican las características del movimiento browniano, teniendo presente la íntima vinculación que existe entre dicho movimiento y la agitación térmica molecular del fluído que sirve de medio de dispersión, están basadas en el Principio de la Equipartición de la Energía, de acuerdo con el cual, **si un recinto isotérmico contiene partículas materiales de tamaño y naturaleza diferentes, y susceptibles de desplazarse según las tres direcciones del espacio, la energía cinética media de las partículas es la misma.**

Es decir, que si se considera en un mismo instante a todas las partículas de igual masa e idéntica naturaleza, su energía cinética media será independiente de esa masa y de esa naturaleza, y sólo dependerá de la temperatura.

La presión P de un gas que contiene por centímetro cúbico n moléculas de masa m y animadas de una velocidad v, está dada por la expresión:

$$P = \frac{1}{3} mnv^2$$

Si se admite que para todos los gases, en igualdad

de temperatura, el producto mv^2 es constante, se deberá cumplir también que:

$$P = \frac{1}{3} mv^2 n = Kn$$

siendo K una constante universal.

Denominando V al volumen ocupado por una molécula gramo de gas, se tendrá:

$$n = \frac{N}{V}$$

y por consiguiente:

$$P = \frac{KN}{V}$$

de donde:

$$PV = KN$$

Es decir que de las condiciones impuestas a este razonamiento se deduce que el producto PV a determinada temperatura, debe ser igual para todos los gases, conclusión que ha sido verificada por procedimientos muy diversos y que viene a confirmar la afirmación anteriormente establecida de que en todos los gases, a igualdad de temperatura la energía cinética media de las moléculas es idéntica (1).

El Principio de la Equipartición de la Energía se ha generalizado al estado líquido, admitiéndose no solamente que la energía cinética media de las moléculas de un líquido es independiente de su naturaleza e igual

a la de las moléculas de un gas a la misma temperatura, sino también que dicho valor es igual a la energía cinética media de las partículas dispersas en el seno del líquido.

Entre las diversas teorías emitidas para explicar el movimiento browniano, sobre la base del Principio de la Equipartición de la Energía, debe mencionarse preferentemente a la teoría de **Smoluchowski,** quien tiene el mérito de haber sido el primero en realizar el estudio teórico del fenómeno.

El análisis de Langevin. — Mediante el razonamiento relativamente simple que a continuación se detalla, logró deducir **Langevin** (2) la fórmula establecida por **Einstein** para la actividad del movimiento browniano de traslación.

La energía media de agitación molecular es igual a:

$$E = \frac{1}{2} m\overline{v^2}$$

Por otra parte, se cumple también que:

$$PV = RT = \frac{1}{3} \sum mv^2 = \frac{1}{3} N\, m\overline{v^2}$$

De donde se deduce que:

$$m\overline{v^2} = \frac{3\, RT}{N}$$

ó sea:

$$E = \frac{3}{2} \frac{RT}{N}$$

De acuerdo con el Principio de la Equipartición de la Energía, una partícula de masa M, en suspensión en un fluído, poseerá según el sentido del eje de las x una energía cinética media $\mathscr{E}$, igual a la de una molécula gaseosa según una dirección dada y a la misma temperatura:

$$\mathscr{E} = \frac{M}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = \frac{E}{3} = \frac{RT}{2N}$$

De acuerdo con la ley de **Stokes** una partícula esférica de radio r que se desplaza en el seno de un líquido con una velocidad $\frac{dx}{dt}$, encuentra una resistencia de frotamiento igual a:

$$R_t = 6 \pi r \eta \frac{dx}{dt} = \kappa \frac{dx}{dt}$$

La ecuación del movimiento de la partícula, según el eje de las x, será igual a:

$$M \frac{d^2 x}{d t^2} = F_x - \kappa \frac{dx}{dt}$$

Siendo F_x el valor de la componente según el eje de las x, de la resultante de las acciones moleculares que se hacen sentir sobre la partícula en el momento considerado.

Esta fuerza F_x es indiferentemente positiva y negativa, y su magnitud es tal que mantiene la agitación de la partícula, la que en su ausencia, sería detenida por

la resistencia opuesta por la viscosidad del medio de dispersión.

Multiplicando por x los dos miembros de la expresión anterior:

$$M x \frac{d^2 x}{d t^2} = F_x x - \kappa x \frac{d x}{d t} \qquad \textbf{(5)}$$

Si se considera un gran número de partículas idénticas y se toma el promedio de las ecuaciones (5) aplicadas a cada una de ellas, el valor medio $\overline{F_x x}$ será evidentemente nulo, a causa de la variación irregular de las fuerzas F_x (3). — Por consiguiente, se tendrá para el movimiento considerado, la siguiente ecuación aproximada:

$$Mx \frac{d^2 x}{d t^2} = - \kappa x \frac{d x}{d t} \qquad \textbf{(6)}$$

Ahora bien:

$$\frac{d x^2}{d t} = 2 x \frac{d x}{d t}$$

$$\frac{d^2 x^2}{d t^2} = 2 x \frac{d^2 x}{d t^2} + 2 \left(\frac{d x}{d t}\right)^2$$

Reemplazando en la ecuación (6) los valores de $x\frac{d^2 x}{d t^2}$ y $x\frac{dx}{dt}$ que aparecen en las expresiones que anteceden, se tendrá:

$$\frac{M}{2} \frac{d^2 x^2}{d t^2} - M \left(\frac{d x}{d t}\right)^2 = - \frac{\kappa}{2} \frac{d x^2}{d t}$$

Pero, teniendo presente que

$$M\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{RT}{N}$$

$$\frac{M}{2}\frac{d^2x^2}{dt^2} - \frac{RT}{N} = \frac{\kappa}{2}\frac{dx^2}{dt}$$

Haciendo $$\frac{dx^2}{dt} = u$$

$$\frac{d^2x^2}{dt^2} = \frac{du}{dt}$$

$$\frac{M}{2}\frac{du}{dt} - \frac{RT}{N} = -\frac{\kappa}{2}u$$

Separando variables:

$$\frac{du}{u - \frac{2RT}{\kappa N}} = -\frac{\kappa}{M}dt$$

Integrando en el intervalo de tiempo τ:

$$L\left[u - \frac{2RT}{\kappa N}\right]_{\tau} = -\frac{\kappa}{M}\tau$$

De donde:

$$\left[u - \frac{2\,R\,T}{\kappa N} \right]_\tau = e^{-\frac{\kappa}{M}\tau}$$

$$[u]_\tau = \frac{2\,R\,T}{\kappa N} + e^{-\frac{\kappa}{M}\tau}$$

Sustituyendo valores:

$$\left[\frac{d\,x^2}{d\,t} \right]_\tau = \frac{R\,T}{N}\;\frac{1}{3\,\pi\,r\,\eta} + \frac{1}{e^{\frac{6\,\pi\,r\,\eta\,\tau}{M}}}$$

Cuando el intervalo de tiempo τ es mayor que 10^{-5} segundos, el último término del segundo miembro de la expresión anterior tiende rápidamente a cero, y por eso puede establecerse ésta bajo la siguiente forma simplificada:

$$\left[\frac{d\,x^2}{d\,t} \right]_\tau = \frac{R\,T}{N}\;\frac{1}{3\,\pi\,r\,\eta}$$

Separando variables e integrando en el intervalo de tiempo τ:

$$x_1^2 - x_0^2 = \frac{R\,T}{N}\;\frac{1}{3\,\pi\,r\,\eta}\,\tau$$

Siendo X el desplazamiento de la partícula según

el eje de las x durante el intervalo τ, se cumplirá que:

$$X = x_1 - x_0$$

Como de acuerdo con las características del movimiento, los desplazamientos son indiferentemente positivos o negativos, se tendrán las dos expresiones igualmente posibles:

$$x_1 = x_0 + X$$
$$x_1 = x_0 - X$$

de las que se deduce:

$$\overline{x_1^2} = \overline{x_0^2} - \overline{X^2}$$

De donde:

$$\overline{X^2} = \overline{x_1^2} - \overline{x_0^2} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi r \eta} \tau$$

Obteniéndose finalmente la fórmula de **Einstein:**

$$\frac{\overline{X^2}}{\tau} = \frac{RT}{N} \frac{1}{3 \pi r \eta}$$

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1). — **J. Duclaux.** — Mouvement Brownien. — Hermann & Cie. París, 1937.

(2). — **P. Langevin.** — Comptes Rendus de la Académie des Sciences. — 146, 530, 1908.

(3). — **L. B. Loeb.** — Kinetic Theory of Gases. — Mc Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 1927.

V. — LA VERIFICACION EXPERIMENTAL DE LA ECUACION DE EINSTEIN

Las experiencias de The Svedberg. — Las primeras verificaciones experimentales de la ecuación de **Einstein,** fueron realizadas por **Svedberg** (1) en 1906, quien estudió el movimiento de partículas de platino de $25\mu\mu$ de radio dispersas en diversos líquidos.

La ecuación de **Einstein** puede expresarse en la siguiente forma:

$$\overline{X^2} = \frac{RT}{N} \frac{\tau}{3\pi r \eta} = k \frac{T\tau}{\eta r}$$

Realizándose las observaciones de **Svedberg** a la temperatura de 19°; y siendo en este caso invariables la temperatura y el radio de las partículas, la expresión anterior puede adquirir una forma más sencilla:

$$\overline{X^2} = K \frac{\tau}{\eta} \quad \Big\| \quad \frac{\overline{X^2}\,\eta}{\tau} = K \qquad (7)$$

Svedberg estudió los movimientos de las partículas de varias soluciones coloidales, por medio de un ultramicroscopio de rendija, haciendo escurrir lentamente el líquido a través del campo del aparato.

En estas condiciones, las partículas se presentaban como puntos luminosos que se desplazaban en forma

ondulatoria, siguiendo trayectorias similares a la indicada en la figura 5; pudiendo determinarse aproximadamente por medio de un ocular micrométrico, la longitud de onda media l, y la amplitud doble media a, de las trayectorias.

Denominando τ al intervalo de tiempo necesario para que se produjera el desplazamiento horizontal l de la partícula, la velocidad media absoluta de la misma, sería igual a $\frac{2\,a}{\tau}$ (2).

En el Cuadro IV se detallan los resultados obtenidos en las investigaciones realizadas por **Svedberg.**

CUADRO IV

Resultados de las experiencias de Svedberg

Medio de dispersión	Viscosidad del medio $\eta \times 10^3$	Amplitud doble media a (μ)	Intervalo de observación τ (seg.)	$\frac{a}{\tau} \times 10^{-2}$	$a\,\eta \times 10^2$
Acetona	3,2	6,2	0.016	3,9	2,0
Acetato de etilo ..	4,6	3,9	0,014	2,8	1,8
Agua	10,2	2,1	0.0065	3,2	2,1
Alcohol propílico normal	22,6	1,3	0,0045	2,9	2,9

Del examen de los valores obtenidos en sus experiencias, **Svedberg** llegó a la conclusión de que:

$$\frac{a}{\tau} = \text{constante}$$

$$a\,\eta = \text{constante}$$

Multiplicando ambas expresiones miembro a miembro:

$$\frac{a^2 \eta}{\tau} = \text{constante}$$

La fórmula empírica así deducida, es de forma idéntica a la expresión (7) de la ecuación de **Einstein**, la que quedó así verificada.

Investigaciones de Seddig. — Para confirmar la ecuación de **Einstein, Seddig** registró fotográficamente de décimo en décimo de segundo, los desplazamientos

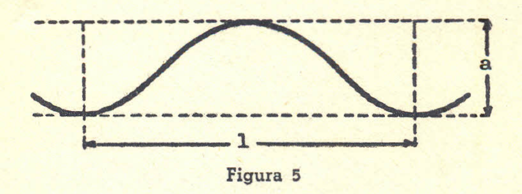


Figura 5

experimentados por partículas coloidales de cinabrio dispersas en agua.

De acuerdo con la ecuación de **Einstein**, los desplazamientos medios δ de partículas de igual radio, registrados a intervalos de tiempo iguales, deberán encontrarse en la siguiente relación:

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} = \sqrt{\frac{T_2\, \eta_1}{T_1\, \eta_2}}$$

En las medidas realizadas por **Seddig** observando el mismo hidrosol de cinabrio a temperaturas de 17° y 90°, correspondían a T y a η los siguientes valores:

$$T_1 = 290^\circ \qquad \eta_1 = 0{,}0110$$
$$T_2 = 363^\circ \qquad \eta_2 = 0{,}0032$$

Introduciendo estos valores en la expresión anterior, se obtiene:

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} = 2{,}05$$

siendo el resultado de las medidas directas realizadas por **Seddig** igual a:

$$\frac{\delta_2}{\delta_1} = 2{,}20$$

valor que difiere solamente en un 6 %, del valor teórico, suponiendo **Seddig** que la diferencia fuera debida a errores en la medida de la temperatura de la delgada película líquida fotografiada (2).

Trabajos realizados por J. Perrin. — Una de las más importantes investigaciones experimentales realizadas sobre el movimiento browniano de traslación, se debe a **J. Perrin** y sus colaboradores **Chaudesaigues, Dabrowski** y **Bjerrum,** quienes determinaron el valor de N, mediante la fórmula de **Einstein** (3).

En el Cuadro V se detallan los resultados obtenidos por estos investigadores.

CUADRO V

Determinación de N mediante la observación del movimiento browniano

Naturaleza de la emulsión observada	Viscosidad del medio $\eta \times 10^2$	Radio de las partículas r (μ)	Masa de las partículas $m \times 10^{15}$	Número de desplazamientos registrados	N $\times 10^{-23}$
Goma guta	1	0,50	600	100	8,0
Goma guta	1	0,212	48	900	6,95
Goma guta en agua azucarada al 35 %, (temperatura dudosa)	4 a 5	0,212	48	400	5,5
Mastic	1	0,52	650	1000	7,25
Gránulos enormes de mastic en solución de urea	1,2	5,50	750000	100	7,8
Goma guta en glicerina (1/10 de agua)	125	0,385	290	100	6,4
Goma guta de gránulos muy homogéneos (dos series)	1	0,367	246	1500	6,9
	1	0,367	246	120	6,4

De la comparación de las cifras contenidas en el Cuadro, se deduce que los valores extremos de las masas correspondientes a las partículas observadas, se encuentran en una relación superior a 15000, y que los valores extremos de las viscosidades de los medios de dispersión están en la relación de 1 a 125.

El valor calculado para N por medio de los resultados obtenidos en las observaciones, se encuentra próximo a 7×10^{23}, sea cual fuere la naturaleza del líquido intermicelar y de los gránulos dispersos. — Este valor sólo difiere en un 14 % del actualmente admitido para aquella constante.

J. Perrin verificó también la fórmula establecida por **Einstein** para el movimiento browniano de rotación:

$$\frac{\overline{\Delta^2}}{\tau} = \frac{R\,T}{N} \; \frac{1}{4\,\pi\,r^3\,\eta}$$

De acuerdo con esta expresión, a las esferas de 1μ de diámetro dispersas en el agua a la temperatura ambiente, correspondería una rotación media de 8° por centésimo de segundo; rotación demasiado rápida para ser percibida en las condiciones experimentales corrientes.

J. Perrin salvó esta dificultad, operando sobre gránulos muy grandes obtenidos precipitando la resina (mastic o goma guta) de sus soluciones alcohólicas, por adición brusca de un gran exceso de agua (3).

De esta manera se logra conseguir gránulos de 50μ de diámetro, muchos de los cuales presentan en su interior inclusiones que sirven de punto de referencia para observar el movimiento browniano de rotación.

Después de realizar alrededor de 200 medidas de rotaciones angulares, operando sobre gránulos de 13μ

de diámetro, dispersos en una solución al 27 % de urea en agua, **J. Perrin** obtuvo para N el valor $6{,}5 \times 10^{23}$, mucho más aproximado que el encontrado en sus investigaciones sobre el movimiento browniano de traslación.

El movimiento browniano en los gases. — En 1881, **Bodaszewski** constató que las partículas dispersas en los gases estaban también sujetas al movimiento browniano, habiendo demostrado más tarde **Smoluchowski** que la ecuación de **Einstein** establecida para los sistemas dispersos en medio líquido, era también aplicable a los sistemas dispersos en medio gaseoso, siempre que el radio de las partículas fuera grande con respecto al libre recorrido medio de las moléculas gaseosas.

Las primeras medidas del movimiento browniano de partículas dispersas en medios gaseosos, fueron realizadas por **Ehrenhaft** en 1907, quien constató que el movimiento era mucho más activo que en los medios líquidos, como lo hacía prever la teoría (2).

En las notables investigaciones realizadas por **Millikan** para determinar la carga elemental de electricidad *e*, introdujo en sus cálculos la ecuación establecida por **Einstein** para el movimiento browniano, obteniendo al mismo tiempo una de las más rigurosas verificaciones de la misma.

Las experiencias de **Millikan** estaban fundadas en la observación del desplazamiento de minúsculas gotas de aceite dispersas en el aire ionizado contenido entre

los dos platillos de un condensador, habiendo deducido el valor de *e*, mediante la fórmula:

$$e = \frac{m\,g}{F\,v_1}\,(v_1 + v_2)_0$$

Siendo v_1 la velocidad constante con que se produce la caída de la gota bajo la acción de la fuerza mg debida a la gravedad, y v_2 la velocidad constante que adquiere la gota si se hace intervenir el campo eléctrico F. El valor $(v_1 + v_2)_0$ corresponde al valor mínimo encontrado experimentalmente para la suma de las velocidades adquiridas por la gota durante la experiencia.

Pero de acuerdo con la ley de **Stokes** se tendrá:

$$\kappa = \frac{m\,g}{v_1}$$

pudiendo expresarse la fórmula anterior, del siguiente modo:

$$e = \frac{\kappa}{F}\,(v_1 + v_2)_0 \qquad (8)$$

Por otra parte, la ecuación de **Einstein** se puede expresar en la forma siguiente:

$$\frac{\overline{X^2}}{\tau} = \frac{R\,T}{N}\,\frac{1}{3\,\pi\,r\,\eta} = \frac{2\,R\,T}{N\,\kappa} \qquad (9)$$

Combinando las ecuaciones (8) y (9) se obtiene:

$$\frac{\overline{X^2}e}{\tau} = \frac{2\,R\,T}{F\,N}(v_1 + v_2)_0$$

De la cual se deduce:

$$Ne = \frac{2RT_{\tau}}{F\overline{X^2}}(v_1 + v_2)_o$$

Esta última expresión permite determinar experimentalmente el producto Ne, sin tener en cuenta las dimensiones de la partícula observada, ni la resistencia ofrecida a su desplazamiento por la viscosidad del medio en que se encuentra dispersa (4).

Como de acuerdo con la ley de distribución de **Maxwell:**

$$\overline{X} = \sqrt{\frac{2}{\pi}\overline{X^2}}$$

$$(\overline{X})^2 = \frac{2}{\pi}\overline{X^2}$$

la expresión anterior puede establecerse en la siguiente forma utilizada por **Millikan:**

$$Ne = \frac{4}{\pi}\frac{RT_{\tau}}{F(\overline{X})^2}(v_1 + v_2)_o$$

Siguiendo la técnica indicada por **Millikan** y como resultado de la medida de 1735 desplazamientos, **Fletcher** encontró el valor medio:

$$Ne = 2{,}88 \times 10^{14} \text{ u.e.e.}$$

siendo el valor obtenido por electrolisis, igual a:

$$Ne = 2{,}896 \times 10^{14} \text{ u.e.e.}$$

Estas investigaciones han venido a demostrar la exactitud de la ecuación de **Einstein**, con una precisión muy superior a la de los trabajos anteriormente mencionados, y que sólo sería comparable a la alcanzada en las experiencias realizadas por **Westgren** (4) sobre hidrosoles de oro, plata y selenio, en las que encontró para N el valor:

$$N = 6{,}05 \times 10^{23}$$

El movimiento browniano de torsión. — Las oscilaciones de un espejo suspendido por un hilo muy delgado, presentan desde el punto de vista estadístico, semejanzas con el movimiento browniano (5).

El estudio analítico de este fenómeno, fué realizado por **Uhlenbeck y Goudsmit** en 1929; habiendo realizado **Kappler** su verificación experimental en 1931.

Kappler suspendió en el aire un espejo de 2 milímetros cuadrados de superficie, por medio de un delgadísimo hilo de cuarzo, registrando fotográficamente los desplazamientos de un fino haz de luz reflejado en él.

Mediante la medida de estos desplazamientos, **Kappler** logró obtener para N el siguiente valor experimental:

$$N = (6{,}059 \pm 0{,}36) \times 10^{23}$$

Estos trabajos han venido a levantar las últimas trazas de oposición a las hipótesis cinéticas de la materia.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1). — **The Svedberg.** — Colloid Chemistry. — The Chemical Catalog Co. Inc. New York, 1928.

(2). — **A. W. Thomas.** — Colloid Chemistry. — Mc Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 1934.

(3). — **J. Perrin.** — Les Atomes. — Félix Alcan. París, 1936.

(4). — **R. A. Millikan.** — Electrons, Protons, Photons, Neutrons and Cosmic Rays. — Cambridge University Press. Cambridge, 1935.

(5). — **R. H. Fowler.** — Statistical Mechanics. — Cambridge University Press. Cambridge, 1936.



VI. — ELECTROFORESIS

Características generales de la electroforesis. — Si se establece un campo eléctrico en el seno de un sistema disperso, cuyo medio de dispersión se encuentre ionizado, se produce la migración de las partículas constituyentes hacia uno de los electrodos.

Este fenómeno, observado por primera vez en las soluciones coloidales, fué denominado "electroforesis", y también "cataforesis" o "anaforesis", según el sentido de migración de las partículas, y vino a poner de manifiesto una característica importante de las micelas coloidales: su carga eléctrica, de acuerdo con la cual se clasifican los coloides en positivos y negativos.

Durante la electroforesis, las partículas coloidales se desplazan hacia el electrodo de signo contrario, en forma semejante a como se produce la migración de los iones durante la electrolisis; pero siendo la masa de las partículas coloidales mucho mayor que la de los iones, la cantidad de substancia depositada en los electrodos por el pasaje de determinada cantidad de corriente por el circuito, es en la electroforesis muy superior a la de la electrolisis.

La electroforesis es un fenómeno que no solamente se produce en los hidrosoles, sino que también es característico de la generalidad de los sistemas dispersos,

presentándose en forma muy notable, en las emulsiones y en los aerosoles.

Investigaciones experimentales. — Aunque sea muy pequeño el campo eléctrico mediante el cual se produce la migración de las partículas de un sistema disperso, es posible constatar el fenómeno ya sea por la observación microscópica, o apreciando el cambio de coloración en las zonas próximas a los electrodos, cuando las partículas son coloreadas, o fluorescentes.

Las primeras investigaciones realizadas sobre la electroforesis, se deben a **Linder** y **Picton,** quienes en 1892 observaron la migración hacia el ánodo, de las partículas contenidas en hidrosoles de almidón, negro de platino finamente dividido, oro, cobre, óxido férrico, grafito, cuarzo, feldespato, ámbar, azufre, goma laca, seda, algodón, licopodio, papel, amianto, etc.

Estas mismas substancias, con excepción del azufre, si se dispersan en esencia de trementina, tienen la particularidad de desplazarse bajo la acción de la corriente eléctrica, en dirección hacia el cátodo (1).

Se ha constatado también, que si se hace actuar un campo eléctrico en un sistema constituído por pequeñas burbujas de hidrógeno, oxígeno, aire, etileno, anhidrido carbónico, o glóbulos de esencia de trementina o de sulfuro de carbono, dispersos en el agua, las micelas se desplazan hacia el ánodo.

Wiedemann trató de interpretar los resultados obtenidos por **Linder** y **Picton,** suponiendo que el frotamiento con el agua, de las substancias anteriormente mencionadas, provocaba su electrización negativa, mien-

tras que el agua se cargaba positivamente; pero esta hipótesis fué rápidamente desechada, al observarse el fenómeno de la electroforesis en hidrosoles obtenidos por métodos químicos, y al prepararse numerosos hidrosoles en los cuales se producía la migración de las partículas hacia el polo negativo (hidróxido férrico, hemoglobina, violeta de Hoffmann, rojo de Magdala, violeta de metilanilina, clorhidrato de rosanilina, etc.).

El método de Burton. — La observación macroscópica de la electroforesis se encuentra basada en los mismos métodos empleados para la medida de la movilidad de los iones.

En la figura 6 se detalla el aparato utilizado en las investigaciones de **Burton,** el que consiste en una adaptación del ideado por **Nernst** para la determinación de las movilidades iónicas.

El aparato está formado por un tubo en U, en cuya parte inferior se coloca la sol que se desea investigar, llenándose con el líquido intermicelar las ramas laterales en las que se introducen los electrodos de platino.

Si la substancia dispersa es coloreada o fluorescente, se puede determinar fácilmente la velocidad de desplazamiento del menisco que separa la sol del líquido intermicelar.

La movilidad de las partículas coloidales se obtiene dividiendo la velocidad de migración por la caída de potencial en el tubo en U.

Burton determinaba este último valor dividiendo la diferencia de potencial aplicada entre los electrodos,

por la longitud "efectiva" del tubo, lo que es exacto solamente cuando el campo es uniforme en todo el sistema; es decir, si la conductividad del medio se mantiene constante y uniforme durante la experiencia.

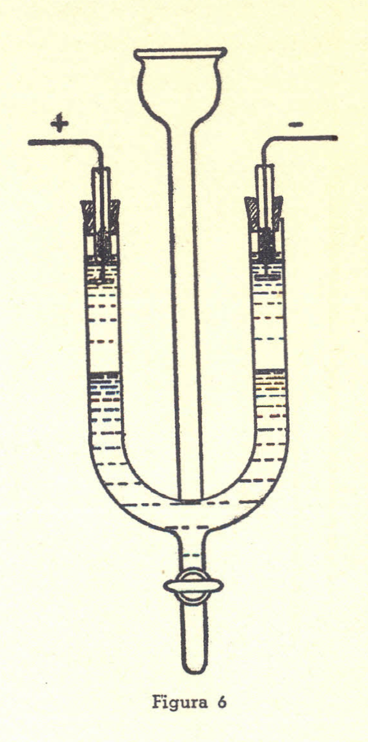


Figura 6

Al realizarse las medidas se encontraron algunas dificultades debido a que la movilidad de los coloides es muy sensible a los fenómenos secundarios (variaciones iónicas) que se producen en los electrodos du-

rante la electroforesis (2). Para evitar estos inconvenientes es necesario utilizar electrodos reversibles tanto en las observaciones macroscópicas, como microscópicas.

Con este objeto, **Svedberg** y **Tiselius** modificaron el aparato de **Burton** en la forma indicada por la figura 7. El cátodo está constituído por una varilla de zinc introducida dentro de una solución saturada de sulfato de zinc; mientras que el ánodo está formado por una varilla de plata introducida dentro de una solución de cloruro de sodio.

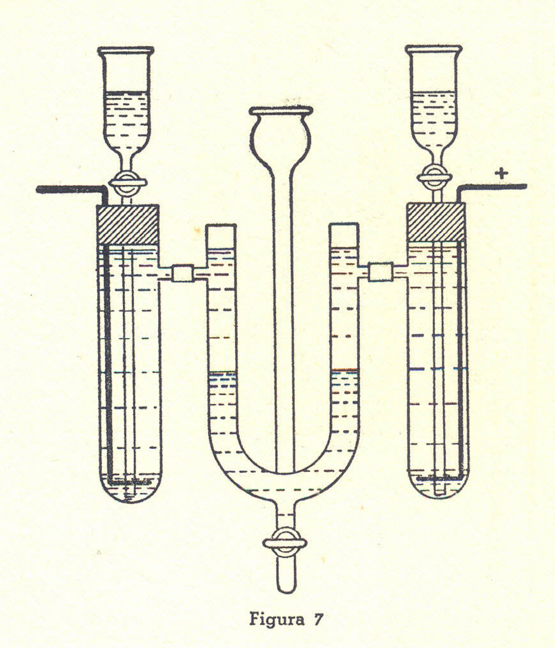


Figura 7

Los recipientes que contienen los electrodos son suficientemente amplios para que el desplazamiento de materia por electrolisis sea lo más lenta posible.

Para seguir la marcha del fenómeno cuando las soles estudiadas son fluorescentes se ilumina el tubo en U de cuarzo en que se realiza la electroforesis, con luz ultravioleta y se toman fotografías a intervalos de tiempo determinados.

Para aumentar en lo posible la uniformidad del campo eléctrico, se han realizado numerosas investigaciones empleando diferentes líquidos para establecer el contacto entre la sol examinada y los electrodos. La mayoría de los investigadores usan con este objeto el líquido intermicelar obtenido por **ultrafiltración de la** sol; en cambio otros utilizan soluciones que cumplan con la condición de tener idéntica conductividad que la sol, y de que sus constituyentes no tengan influencia alguna sobre las micelas.

La fórmula de **Henry y Brittain** (3) permite calcular la movilidad U de las partículas coloidales, de acuerdo con los resultados obtenidos en el caso en que los electrodos se encuentren sumergidos en el ultrafiltrado de la sol investigada, y si la columna móvil no ha experimentado variaciones importantes de concentración; según esta fórmula:

$$U = \frac{V\sigma}{i}$$

Siendo v, la velocidad de desplazamiento de la columna móvil. (cm. seg.$^{-1}$).
σ, la conductividad de la sol en movimiento. (amp. volt.$^{-1}$ cm.$^{-1}$).
i, la densidad de corriente (amp. cm.$^{-2}$).

La medida de la movilidad de las partículas coloidales ha dado origen a numerosas discusiones debido a la errónea interpretación de los resultados obtenidos. Este asunto ha sido objeto de rigurosas investigaciones por parte de **Henry** y **Brittain,** quienes han realizado el estudio teórico de la electroforesis sobre las bases establecidas en la teoría de **Kohlrausch** y **Weber** (4).

Es importante tener en cuenta que al considerarse el desplazamiento de las partículas de un hidrosol bajo la acción de un campo eléctrico, es necesario tener presente que los hidrosoles están esencialmente constituídos por partículas eléctricamente cargadas y por iones de signo opuesto, así como por determinados electrolitos cuya naturaleza y proporción dependen del método empleado para preparar el hidrosol. Por consiguiente, desde el punto de vista electrocinético, los hidrosoles desempeñan el rol de electrolitos mixtos.

Si el hidrosol contiene iones de movilidad mayor que la de las partículas, como frecuentemente sucede, los resultados obtenidos no son rigurosos, pues la composición del hidrosol cambiará durante la electroforesis; tal es el caso de los hidrosoles de trisulfuro de arsénico, en que la movilidad de las partículas es muy inferior a la de los iones contenidos en ellas (5).

En el Cuadro VI se detallan los valores obtenidos por diferentes investigadores para la movilidad de la fase dispersa de varias soluciones acuosas (6).

CUADRO VI

Movilidad de la fase dispersa en soluciones acuosas variadas

FASE DISPERSA	Movilidad U $cm^2\ seg^{-1} volt^{-1}$ X 10^{-5}	D. P. entre la frase dispersa y el medio volts	OBSERVADOR
Suspensiones			
Licopodio	— 25,0	— 0,035	Quincke
Cuarzo	— 30,0	— 0,042	Whitney y Blake
Burbujas de aire	— 40,0	— 0,056	Mc Taggart
Suspensoides			
Trisulfuro de arsénico	— 22,0	— 0,031	Linder y Picton
Azul de Prusia	— 41,5	— 0,058	Burton
Oro (Breddig)	— 21,6	— 0,030	Burton
Platino (Breddig) ...	— 20,3	— 0,028	Burton
Plata (Breddig)	— 20,0	— 0,028	Svedberg
Mercurio (Breddig) .	— 25,0	— 0,035	Burton
Bismuto (Breddig) .	+ 11,0	+ 0,015	Burton
Plomo (Breddig) ...	+ 12,0	+ 0,012	Burton
Hierro (Breddig) ...	+ 19,0	+ 0,027	Burton
Hidróxido férrico ...	+ 30,0	+ 0,042	Whitney y Blake
Emulsiones			
Aceite mineral	— 43,0	— 0,060	Lewis
Parafina líquida	— 29,3	— 0,041	Ellis
Anilina	— 31,1	— 0.043	Ellis
Goma guta	— 18,1	— 0,025	Ellis
Cloroformo	— 10,0	— 0,014	Ellis
Iones			
Litio	— 33,4		
Sodio	— 43,5		
Zinc	— 48,0		
Plata	— 57,0		
$(MnO^4)^-$	+ 56,0		
$(CO^3)^{--}$	+ 62,0		
$(NO^3)^-$	+ 65,0		
Cloro	+ 68,5		

Los valores correspondientes a las movilidades, que figuran en este Cuadro, ponen de manifiesto que la movilidad de las partículas constituyentes de los sistemas dispersos, es del mismo orden de magnitud de las movilidades iónicas.

Esta conclusión está de acuerdo con los resultados obtenidos por numerosos investigadores, que han deducido cifras de igual orden de magnitud para las velocidades de migración por el campo eléctrico, de los iones, de las micelas coloidales, y de las partículas groseramente dispersas (7).

La determinación de las movilidades por transporte. — Duclaux aplicó a la medida de la movilidad de las partículas coloidales, el método "por transporte" establecido por **Hittorf** para la determinación de las movilidades iónicas.

En la figura 8 se indica esquemáticamente el aparato ideado por **Paine** (3) con este fin, el que consta de dos matraces conectados por medio de un tubo en U invertido.

Los electrodos están constituídos por dos bandas de platino que envuelven exteriormente las dos extremidades del tubo en U.

El hidrosol a estudiar se coloca en los dos matraces y aspirando por el ramal superior, se llena con el líquido el tubo en U, cerrando luego la llave.

Una vez establecida la diferencia de potencial entre los electrodos, se produce la migración de la substancia dispersa de un matraz al otro.

Después de transcurrido un plazo de tiempo t su-

ficientemente largo, se abre la llave del ramal superior, con lo que todo el líquido contenido en el tubo en U pasa nuevamente a los matraces. El contenido de éstos se analiza luego, con el fin de determinar la

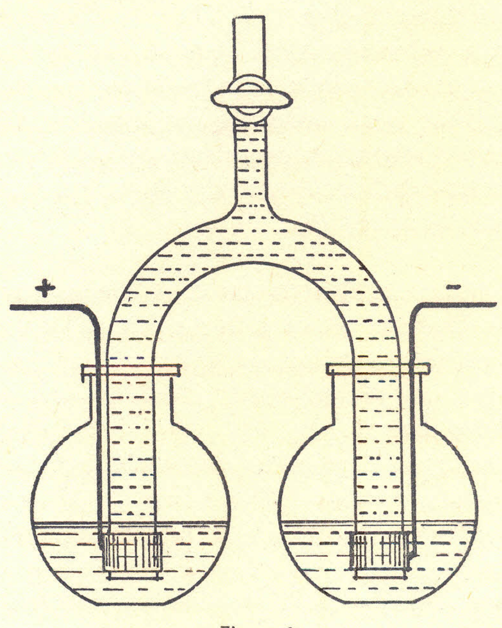


Figura 8

masa m de substancia dispersa transportada durante la experiencia de uno a otro recipiente.

La movilidad U de las partículas dispersas se calcula mediante la siguiente fórmula:

$$U = \frac{m\sigma}{MIt}$$

Siendo σ, la conductividad del hidrosol original.
M, la masa de substancia dispersa por unidad de volumen del hidrosol original.
I, la intensidad de corriente.

Este procedimiento tiene frente al de **Burton,** las desventajas de exigir un plazo de tiempo mucho mayor, y de estar restringido su empleo solamente a dispersiones en las cuales se encuentre bajo la forma micelar, el elemento analizado con el fin de determinar el transporte de substancia durante la experiencia.

Por el contrario, no se presenta en este método la incertidumbre respecto al conocimiento del valor exacto de la caída de potencial bajo la cual se efectúa el desplazamiento de las partículas, principal fuente de error en el procedimiento de **Burton** (3).

La observación microscópica de la electroforesis.— Mediante el empleo de la microcelda, es posible efectuar el examen individual de las partículas en movimiento por la acción del campo eléctrico, usándose según los casos, el microscopio o el ultramicroscopio.

La figura 9 indica la disposición de la microcelda para electroforesis de Northrop-Kunitz.

La celda está provista de electrodos reversibles de $Zn/ZnS0^4$, y se calibra previamente a los efectos de determinar su profundidad interior, la separación entre las puntas de los electrodos de platino contenidos en la misma, y la relación entre las diferencias de potencial aplicadas en los electrodos de zinc y las diferencias de potencial existentes entre los electrodos de platino.

Investigando **Quincke** microscópicamente el desplazamiento bajo un campo eléctrico, de partículas de licopodio dispersas en el agua, constató que las partículas próximas a las paredes de la celda, se desplazaban en sentido contrario a las partículas contenidas en la parte central.

Estas anormalidades en el movimiento de las par-

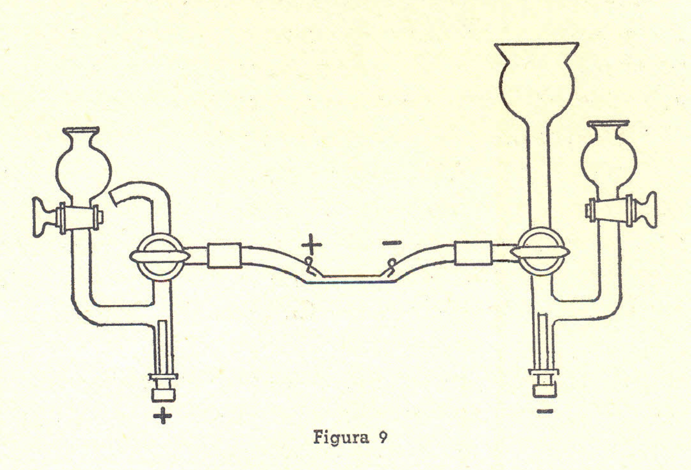


Figura 9

tículas se deben a que simultáneamente con la migración de éstas, se produciría también un transporte de líquido intermicelar.

En el caso de una celda cerrada, se originaría durante la electroforesis un escurrimiento del líquido a lo largo de las paredes, el que sería compensado por una corriente en sentido opuesto en la parte central.

En el estudio de la electroforesis de glóbulos de aceite dispersos en agua, **Ellis** estableció el siguiente

método para determinar la verdadera movilidad de las partículas (6).

Siendo v_o la velocidad observada de una partícula, v_t su velocidad real y v_l la velocidad con que se produce el desplazamiento del líquido:

$$v_o = v_t + v_l$$

De donde:

$$v_t = v_o - v_l$$

Integrando en el intervalo correspondiente a la profundidad total d de la celda:

$$\int_o^d v_t \, dx = \int_o^d v_o \, dx - \int_o^d v_l \, dx$$

Siendo v_t constante, se tendrá:

$$\int_o^d v_t \, dx = v_t \int_o^d dx = v_t \, d$$

Por otra parte, siendo la celda cerrada, deberá cumplirse:

$$\int_o^d v_l \, dx = O$$

De donde:

$$v_t \, d = \int_o^d v_o \, dx$$

Obteniéndose finalmente que:

$$v_t = \frac{1}{d} \int_0^d v_o \, dx \, .$$

expresión según la cual, la velocidad real de la partícula es igual a la velocidad media.

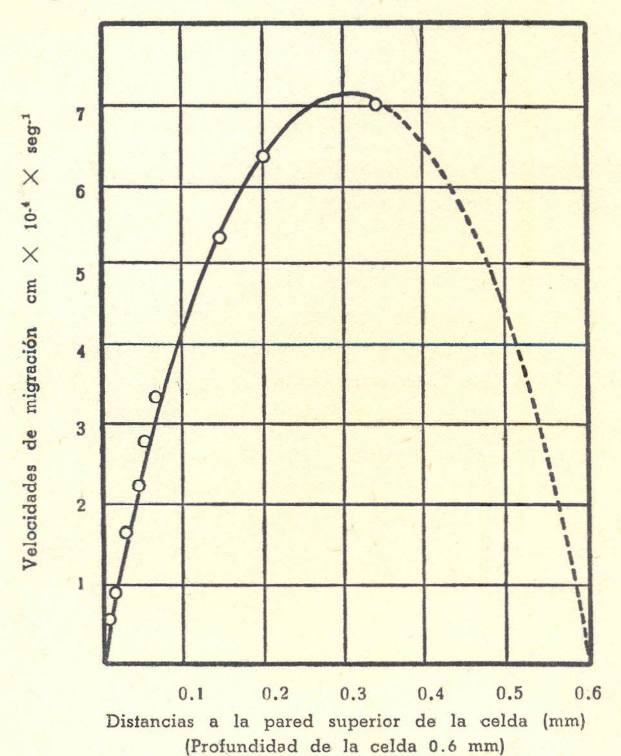


Figura 10

En la figura 10 se han indicado gráficamente los valores obtenidos para las velocidades de migración en

una serie de medidas. La velocidad v_t se obtendría dividiendo por la profundidad de la celda al área limitada por la curva.

Al desarrollar **Smoluchowski** su teoría de la electroforesis, demostró que para determinar el valor v_t de la velocidad real, no es necesario determinar la curva de velocidades; sino que basta con medir las velocidades $v_{1/6}$ y $v_{1/2}$, a las distancias $\frac{d}{2}$ y $\frac{d}{6}$ de las paredes de la celda. — La velocidad real v_t estaría dada en este caso por la siguiente expresión:

$$v_t = 0{,}75 \; v_{1/6} + 0{,}25 \; v_{1/2}$$

la que es únicamente válida para microceldas cuyo espesor es muy pequeño con respecto al ancho. Cuando se opera con microceldas de gran profundidad, la fórmula de **Smoluchowski** no es aplicable, siendo en tal caso necesario el trazado de la curva de velocidades, operación sumamente laboriosa, por el gran número de observaciones requeridas.

El efecto Dorn. — El fenómeno inverso de la electroforesis, denominado **potencial de migración o efecto Dorn,** consiste en la diferencia de potencial producida por el desplazamiento de partículas en el seno de un líquido.

Este fenómeno es muy difícil de conseguir, y por ello, ha sido poco estudiado aún. Se ha tratado de determinar la diferencia de potencial producida por el desplazamiento de las partículas bajo la acción de la

gravedad; pero el carácter complejo de las experiencias, sólo ha permitido obtener resultados cualitativos (8).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1). — **P. Bary.** — Les Colloïdes. — Dunod. París, 19333.

(2). — **The Svedberg.** — Colloid Chemistry. — The Chemical Catalog Co. Inc. New York, 1928.

(3). — **A. W. Thomas.** — Colloid Chemistry. — Mc Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 1934.

(4). — **Henry y Brittain.** — Transactions of the Faraday Society, XXIX, pág. 798, 1933.

(5). — **Moilliet, Collie, Robison** y **Hartley.** — The significance and determination of mobilities in the study of colloidal electrolytes. — Colloidal Electrolytes. — The Faraday Society. London, 1935.

(6). — **R. H. Bogue.** — Traité de Chimie Colloïdale. — Hermann & Cie. París, 1928.

(7). — **W. Ostwald.** — Theoretical and Applied Colloid Chemistry. — John Wiley & Sons. New York, 1922.

(8). — **H. R. Kruyt.** — Les Colloïdes. — Félix Alcan. París, 1933.

VII. — TEORIAS SOBRE LA ELECTROFORESIS

La carga eléctrica de las partículas dispersas. — La observación del movimiento browniano ha puesto en evidencia que a pesar de su agitación desordenada, las partículas constituyentes de los sistemas dispersos rara vez entran en contacto, lo que es una consecuencia muy natural de su electrización, demostrada por el fenómeno de la electroforesis.

Aparentemente, la electrización de las partículas no tendría una influencia apreciable sobre el movimiento browniano; pero la fuerza repulsiva que se ejerce entre dos partículas electrizadas de igual signo, aumenta a medida que las partículas se aproximan, e impide su contacto (1).

De acuerdo con la teoría establecida por **Helmholtz** para justificar la carga de las partículas, éstas se encontrarían envueltas por una **doble capa eléctrica** constituída por dos películas iónicas de carga opuesta, separadas a una distancia del orden de las magnitudes moleculares, y dispuestas en la forma indicada esquemáticamente en la figura 11.

La película iónica interior estaría constituída por iones fuertemente adheridos a la micela; mientras que la otra, se encontraría formada por iones del líquido intermicelar fijados por atracción electrostática.

Las partículas se comportarían entonces como con-

densadores constituídos por dos esferas concéntricas y les correspondería por lo tanto un potencial ζ igual a:

$$\zeta = \frac{e\ (r_2 - r_1)}{D\ r_1\ r_2}$$

siendo e la carga micelar, r_1 y r_2, los radios de las esferas interior y exterior, sobre las que se supondrían

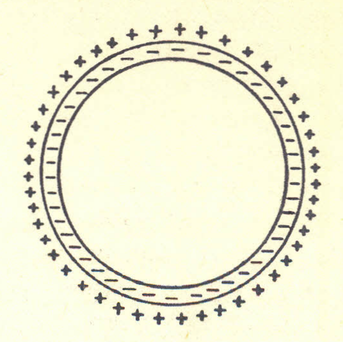


Figura 11

dispuestos los iones del complejo iónico micelar, y D, la constante dieléctrica del medio.

Denominando δ a la separación (r_2- r_1) entre las dos películas iónicas, o sea el espesor de la "doble capa", se deduciría de la expresión anterior el siguiente valor para la carga micelar:

$$e = \zeta\ D\ r_1 \left(1 + \frac{r_1}{\delta} \right) \qquad \textbf{(10)}$$

El valor de ζ calculado de acuerdo con las medidas de las velocidades de electroforesis, es aproxima-

damente igual a 70 milivoltios, habiendo estimado **Stock** al espesor de la "doble capa" en unos 5 milimicrones.

Teniendo en cuenta estas cantidades, **von Hevesey** (2) dedujo los valores siguientes para la carga de las partículas coloidales de oro:

Radio de las micelas (milimicrones)	Carga micelar (electrones)
2,4	14
12,0	164
24,0	550
100,0	8550
240,0	47000

En 1910 **Gouy** señaló que la hipótesis de **Helmholtz** no correspondía exactamente a la realidad, haciendo notar que si bien los iones de la película exterior se encontrarían retenidos electrostáticamente por los iones adsorbidos por la micela, su distribución debería encontrarse considerablemente afectada por la agitación térmica molecular del líquido intermicelar.

Como resultado de estas dos influencias simultáneas debería resultar para la capa iónica exterior, una distribución distinta de la ideada por **Helmholtz,** que correspondería en realidad a una disposición semejante a la del aire atmosférico en la superficie terrestre; surgiendo así la idea de una **doble capa difusa** que envolvería a las partículas constituyentes de los suspensoides (3).

Esta nueva concepción de la "doble capa", condujo a **Debye** y **Hückel** y a **Henry,** a considerar a las

micelas coloidales como iones polivalentes gigantes, rodeados de una atmósfera iónica difusa, cuyo comportamiento electrocinético podría ser estudiado generalizando el análisis, establecido por **Debye** y **Hückel** en su teoría de los electrolitos fuertes.

El origen de la carga micelar. — Las teorías sobre el origen de la carga de las partículas dispersas al estado coloidal han experimentado una notable evolución en los últimos años.

Durante mucho tiempo se admitió que la carga eléctrica de las partículas coloidales metálicas, era debida a un proceso de ionización del metal, semejante al que se produciría en los electrodos metálicos, de acuerdo con la teoría de **Nernst** (4).

En la actualidad, esta hipótesis ha sido desechada, admitiéndose con carácter general que la carga eléctrica de las micelas, sea producida en ese caso por un complejo iónico fijado por adsorción sobre su superficie, al que se atribuirían las diferencias que a menudo se observan en el comportamiento de soles del mismo tipo.

Por otra parte, de acuerdo con las características físicoquímicas con que se manifiestan los fenómenos coloidales, se establecieron dos tendencias en la interpretación de dichos fenómenos, expresadas por las **teorías de la adsorción** y las **teorías de la disociación.**

De acuerdo con las **teorías de la adsorción** la carga de los coloides liófobos sería debida a una desigual adsorción de los iones del electrolito contenido en el medio de dispersión. — Los iones adsorbidos en mayor

número comunicarían su carga a la partícula dispersa, siendo denominados por **Pauli** "aufladende ionen"; mientras que los iones de signo contrario contenidos en el líquido micelar fueron denominados "gegenionen".

En la primera etapa del desarrollo de estas teorías se supuso que fuera total la adsorción por la micela, de los iones de determinada especie; sin embargo se constató posteriormente que esta condición no sólo era innecesaria sino también inexacta, por haberse demostrado experimentalmente la existencia de "aufladende ionen" en el líquido intermicelar.

Por otra parte, se admite hoy, que se encontrarían incorporados a la micela iones de ambas especies, constituyendo un complejo iónico en el que predominarían los "aufladende ionen". Los iones se dispondrían en este caso según la doble capa difusa prevista en la teoría de **Helmholtz-Gouy.**

De acuerdo con las **teorías de la disociación** los soles estarían constituídos por **electrolitos coloidales** parcialmente disociados en dos clases de iones; unos, responderían a la estructura iónica normal existente en las soluciones de electrolitos, y otros serían iones gigantes que se caracterizarían por sus dimensiones extraordinariamente grandes y por su elevada carga eléctrica.

Las teorías relativas a la disociación de los coloides, establecidas sobre la base de las ideas emitidas por **Malfitano** en 1905 y **Duclaux** en 1907, fueron al principio olvidadas debido al éxito alcanzado en la interpretación de los fenómenos coloidales por las teorías basadas en la adsorción iónica; pero últimamente han vuelto a tenerse en cuenta, explicándose por medio de

ellas los fenómenos que se presentan en los soles de coloides liófilos de elevada masa molecular, tales como las proteínas, jabones, etc., considerados hoy como electrolitos coloidales.

El punto isoeléctrico. — La carga de las partículas dispersas puede modificarse por adsorción de iones antagonistas, mediante la adición de electrolitos; pudiendo provocarse de esta manera la completa neutralización de la carga micelar. — En estas condiciones se dice que las partículas se encuentran en el punto isoeléctrico; son indiferentes a la acción del campo eléctrico y presentan una marcada tendencia a aglomerarse, con lo que se origina una gran inestabilidad en el sistema disperso.

En el Cuadro VII se han reunido los resultados obtenidos por **Burton** en sus experiencias sobre la influencia del catión Al^{+++} en la estabilidad de los aurosoles (5).

CUADRO VII

Influencia del catión Al^{+++} sobre los aurosoles

Cantidades de Al^{+++} agregadas (mgr/lt)	Movilidad de las partículas ($cm.^2 seg.^{-1} volt^{-1}$) $\times 10^{-5}$	Características del aurosol después de la adición del electrolito
0	+ 33,0	Indefinidamente estable
0,19	+ 17,1	Coagula al cabo de 4 horas
——	0	Coagula inmediatamente
0,38	— 1,7	Coagula al cabo de 4 horas
0,63	— 13,7	Después de 4 días no ha coagulado completamente

De acuerdo con las cifras que figuran en este Cuadro, la movilidad de las partículas dispersas disminuye al principio, cuando se agregan pequeñas porciones de cloruro de aluminio; luego se hace nula, y finalmente para una nueva adición, se constata el cambio de sentido en la migración de las partículas, las que por dirigirse hacia el cátodo tendrían una carga eléctrica positiva.

Por otra parte, la última columna pone en evidencia que la estabilidad del hidrosol disminuye simultáneamente con la velocidad de electroforesis; produciéndose la coagulación inmediata cuando las partículas se encuentran en el punto isoeléctrico.

El potencial crítico. — Recientes experiencias realizadas por **Powis** han venido a demostrar que para conseguir la coagulación de una sol no es necesario neutralizar completamente la carga micelar, sino que basta con que el potencial de la "doble capa" alcance a un cierto valor denominado **potencial crítico.** — Así por ejemplo, en una emulsión de aceite en agua, en que la diferencia de potencial de la doble capa era del orden de 46 milivoltios, bastaba disminuir esta diferencia de potencial hasta 30 milivoltios, para provocar la coalescencia de las gotas, seguida de la ruptura de la emulsión (5).

La influencia de los electrolitos sobre la carga micelar, se encuentra íntimamente ligada con la valencia del ión antagonista a la partícula dispersa. — Esta influencia se atribuye a un fenómeno de adsorción preferencial por la micela, de iones de signo contrario, el

que de acuerdo con la regla de **Schulze** es tanto más acentuado cuanto mayor es la valencia de los iones adsorbidos, los que vendrían a sustituir a los iones de la envoltura externa de la doble capa.

Los iones polivalentes desplazarían, según aquella regla, a los iones monovalentes, quedando retenidos como consecuencia de una mayor atracción electrostática, a una distancia menor de la envolvente iónica interior. Es decir, que toda sustitución de esta especie, traería aparejada una disminución del espesor δ de la "doble capa", produciéndose por ese motivo una disminución del potencial ζ.

En la figura 12 se ha indicado esquemáticamente la variación que experimentaría un aurosol obtenido por electrodispersión en medio alcalino, al agregársele pequeñas proporciones de cloruro de bario.

La disminución del potencial ζ producida por la reducción de espesor de la "doble capa", justificaría el hecho experimental contrario a las presunciones de **Freundlich,** de que las cantidades de iones adsorbidos para llevar un suspensoide a su potencial crítico, no se encuentran en relaciones equivalentes con su valencia, sino que a medida que aumenta la valencia, la proporción de ión adsorbido es menor.

A este respecto cabe señalar que no solamente son adsorbidos en proporciones distintas los iones de diferente valencia, sino también que se han observado diferencias notables entre las cantidades adsorbidas de iones de igual valencia (2).

Entre los cationes de igual valencia, son adsorbidos más enérgicamente, los que tienen movilidad

mayor; así por ejemplo, encontró **Westgren** que el poder coagulante de ciertos cationes monovalentes sobre el oro coloidal, se ordenaba del siguiente modo:

$$H^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$$

siendo las movilidades de dichos cationes a 18°, las siguientes:

$$U_H = 31{,}5 \text{ cm}^2.\ \text{seg.}^{-1}\ \text{volt}^{-1} \times 10^{-5}$$
$$U_K = 64{,}6 \quad »$$
$$U_{Na} = 43{,}5 \quad »$$
$$U_{Li} = 33{,}4 \quad »$$

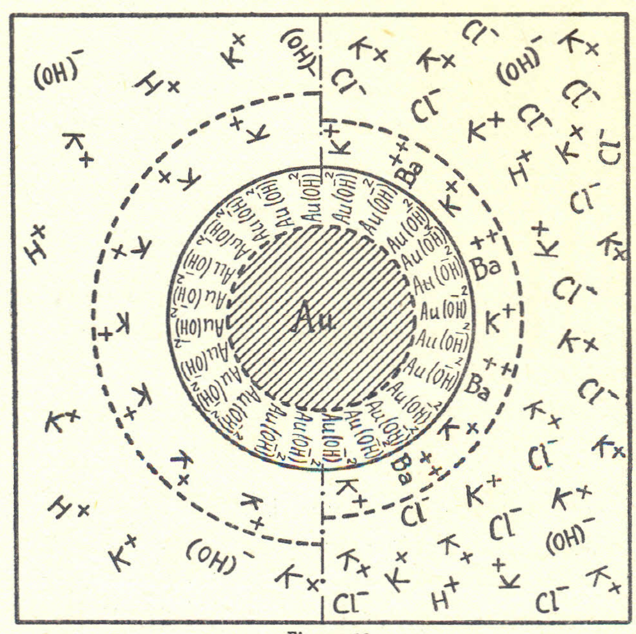


Figura 12

La determinación de la carga micelar. — De acuerdo con el análisis realizado por **Debye** y **Hückel,** la velocidad de migración u de las partículas dispersas, bajo la acción de una caída de potencial de H voltios por centímetro, sería igual a:

$$u = \frac{3\kappa}{2\kappa + \kappa'} \cdot \frac{\zeta H D}{6\pi\eta}$$

siendo ζ, el potencial de la doble capa.
κ, la conductividad del medio de dispersión.
κ', la conductividad de la partícula.
D, la constante dieléctrica del medio.
η, la viscosidad del medio.

En el caso de ser nula la conductividad κ' de la partícula (6), la expresión anterior se hace igual a:

$$u = \frac{\zeta H D}{4\pi\eta}$$

siendo muy general el empleo de esta última fórmula.— De aquí se deduce para el potencial ζ el valor:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{HD} u$$

Introduciendo este valor de ζ en la ecuación (10) se tendrá el siguiente valor para la carga micelar:

$$e = \zeta D r_1 \left(1 + \frac{r_1}{\delta}\right) = \frac{4\pi\eta r_1 (r_1 + \delta)}{H\delta} u$$

El espesor δ de la doble capa, no ha sido aún medido, pero se admite que su valor es del orden de 5 milimicrones, fijado por **Gouy** y **Stock.**

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1). — **A. Boutaric.** — Les Colloïdes et l'Etat Colloïdal. — Félix Alcan. París, 1931.

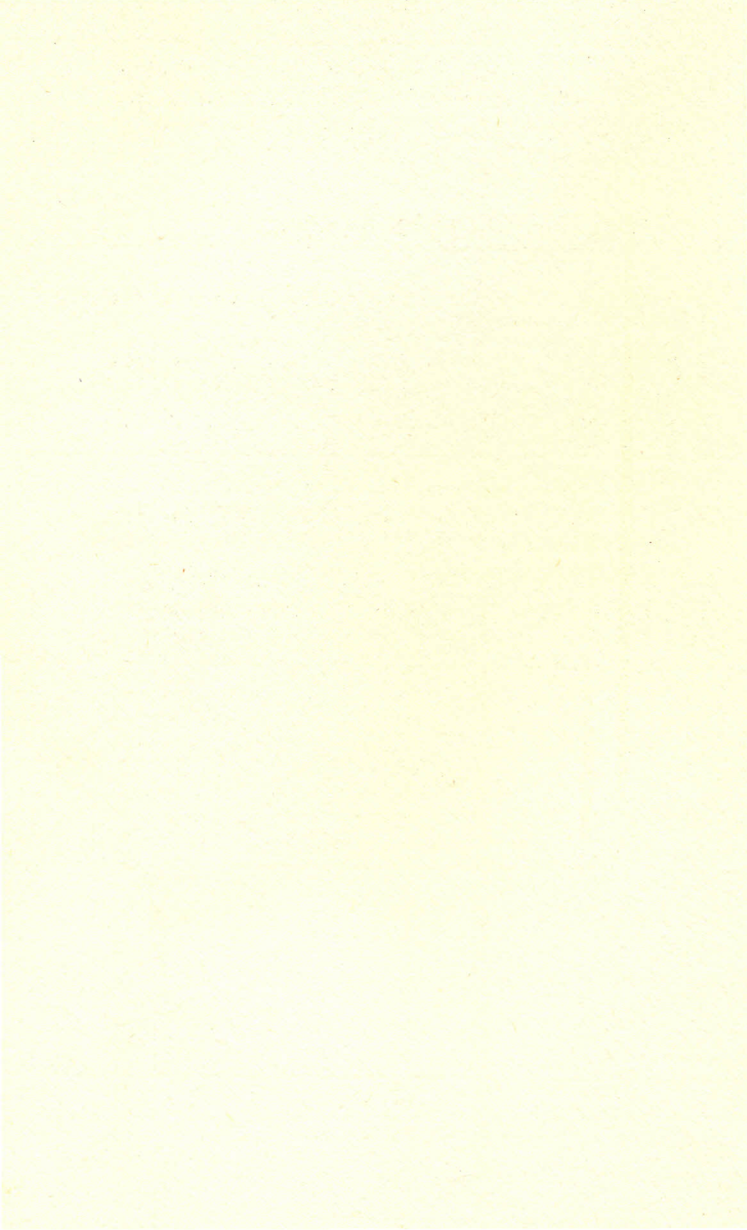
(2). — **H. B. Weiser.** — Inorganic Colloid Chemistry. — John Wiley & Sons. New York, 1933.

(3). — **E. S. Hedges.** — Colloids. — Edward Arnold & Co. London, 1931.

(4). — **W. Pauli.** — Some relations between electrochemical behaviour and structure of colloids. — The Faraday Society. London, 1935.

(5). — **H. R. Kruyt.** — Les Colloïdes. — Félix Alcan. París, 1933.

(6). — **K. K. Adam.** — The Physics and Chemistry of Surfaces. —Oxford, 1938.



VIII. — ELECTROOSMOSIS

Características generales de la electroósmosis. — Puesto que las partículas de la fase dispersa, bajo la influencia de un campo eléctrico, se mueven con respecto al medio de dispersión, en el caso en que se mantuvieran las partículas estacionarias, la acción del campo eléctrico debería provocar el desplazamiento del medio de dispersión (1).

En la práctica puede conseguirse la realización de este fenómeno preparando con la substancia que constituye la fase dispersa un diafragma poroso, mediante el cual se divide un tubo en U en dos compartimentos en los que se introduce hasta igual nivel el líquido intermicelar.

Si se establece una diferencia de potencial entre ambos lados del diafragma, se constata el escurrimiento del líquido, en sentido contrario al que seguirían las partículas constituyentes del diafragma si se encontraran libremente dispersas.

El desplazamiento del medio de dispersión, bajo la acción de un campo eléctrico, ha sido denominado **endósmosis eléctrica** ó **electroósmosis.**

Este fenómeno, que tiende en la actualidad a adquirir una extraordinaria importancia industrial, fué descubierto por **Reuss** mediante el sencillo dispositivo que ilustra la figura 13.

Dicho investigador colocó en un block de arcilla húmeda, dos tubos abiertos en ambas extremidades. En el interior de ellos puso sobre la arcilla una pequeña capa de arena para evitar la remoción durante la experiencia, de las partículas de arcilla, y luego vertió

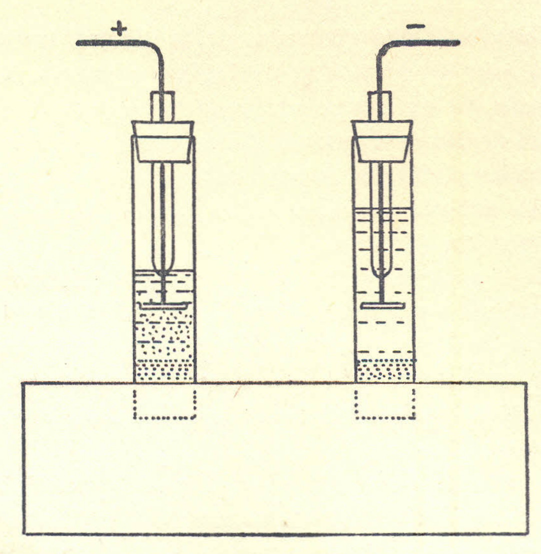


Figura 13

agua en los dos tubos hasta el mismo nivel, sumergiendo dentro del agua a los dos electrodos.

Al establecer una diferencia de potencial entre los electrodos, constató **Reuss** que se elevaba el nivel del agua en el tubo que contenía el cátodo, al mismo tiempo que las partículas de arcilla se desplazaban hacia el otro electrodo.

Este fenómeno fué confirmado más tarde por **Porret, Becquerel** y **Faraday**; pero fué **Wiedemann** el primero en establecer experimentalmente las leyes que lo rigen (2).

Después, fué estudiada la electroósmosis por **Quincke,** quien verificó los hechos experimentales observados por sus predecesores, demostrando además, que el desplazamiento del líquido bajo la acción de un campo eléctrico, podía obtenerse sustituyendo los diafragmas porosos por tubos capilares.

A medida que avanzó el estudio de la electroósmosis, se fué perfeccionando la técnica experimental, empleándose las substancias más diversas para sustituir la pared de arcilla que utilizara **Reuss** en sus experiencias.

Medidas de la electroósmosis. — Continuando los primeros ensayos cuantitativos realizados por **Wiedemann** y **Quincke,** en 1904 inició **J. Perrin** una serie de investigaciones en las que empleó en lugar de tabiques de arcilla, diafragmas constituídos por cuerpos pulverizados, lo que permitió generalizar el estudio a una gran variedad de substancias.

En la figura 14 se indica el electroosmómetro empleado por **J. Perrin;** el soporte del diafragma está en este caso constituído por un tubo vertical unido al resto del aparato por juntas esmeriladas.

A cada lado del diafragma se encuentran los electrodos de platino, entre los cuales se establecía un campo eléctrico correspondiente a una caída de potencial del orden de 10 voltios por centímetro.

Mediante un tubo inclinado de pequeño diámetro y graduado en centésimos de centímetro cúbico, es posible medir los volúmenes de líquido desplazados por la acción del campo eléctrico.

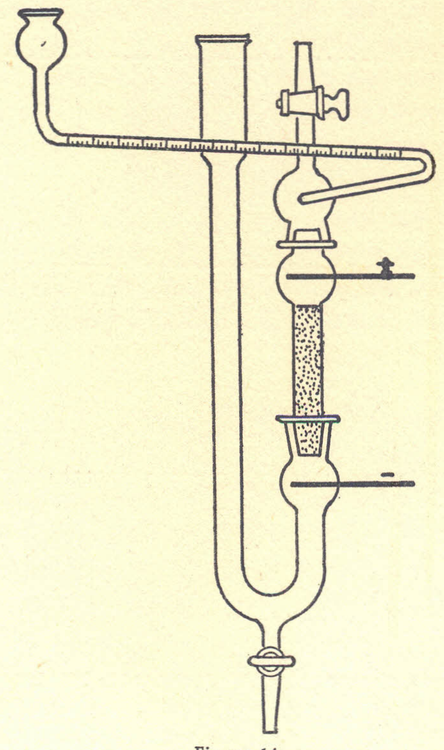


Figura 14

J. Perrin constató de inmediato que la electroósmosis se encontraba íntimamente ligada con las características electroquímicas de los líquidos y soluciones investigados, siendo tanto más acentuada cuanto mayor

era la constante dieléctrica ó el grado de disociación electrolítica de los mismos (3).

El fenómeno es muy notable en el agua, nitrobenzol, acetona, alcohol etílico y alcohol metílico; en cambio prácticamente no se produce en el cloroformo, éter de petróleo, benzol, esencia de trementina y sulfuro de carbono.

En particular, los electrolitos disueltos en el agua, tienen una gran influencia sobre la magnitud y sentido de la electroósmosis; habiendo constatado **J. Perrin** que operando con diafragmas de alúmina, carborundo, azufre, grafito, naftaleno y gelatina, la corriente de agua era influenciada por la presencia de ácidos o álcalis en concentraciones del orden de 0,002 N a 0,02 N.

El desplazamiento de los iones que se origina al establecerse el campo eléctrico a ambos lados del diafragma, trae aparejado a su vez la electrización del diafragma, como consecuencia de una adsorción iónica preferencial, característica de la substancia empleada.

Generalmente el potencial de los diafragmas negativos se hace aún más elevado por contacto con soluciones alcalinas, mientras que disminuye en presencia de las soluciones ácidas, pudiendo llegar a ser los diafragmas neutros o tornarse finalmente positivos.

En forma similar, los diafragmas positivos en contacto con soluciones ácidas se hacen aún más positivos, disminuyendo por el contrario su carga en presencia de soluciones alcalinas, cuya influencia puede hacerlos eléctricamente neutros o negativos.

En el Cuadro VIII se han incluído algunos valores determinados por **J. Perrin** (3).

CUADRO VIII

Electroósmosis en soluciones acuosas

Naturaleza del diafragma	Solución utilizada	Volumen de agua desplazado (c. c. x min. [1])	Sentido de la corriente líquida (+ hacia el ánodo)
Alúmina	HNO_3 N/500	110	+
»	HCl N/2500	70	+
»	NaOH N/250	90	—
Naftaleno	HCl N/50	38	+
»	HCl N/5000	3	+
»	KOH N/5000	29	+
»	KOH N/50	60	—
Azufre	HCl N/50	22	+
»	KOH N/50	92	—
Carborundo	HCl N/50	10	+
»	HCl N/500	15	—
»	KOH N/5000	60	—
»	KOH N/500	105	—
Gelatina	HCl N/50	22	+
»	KOH N/100	35	—

De acuerdo con los valores que figuran en este Cuadro, el desplazamiento del líquido se produciría por lo general hacia el ánodo en medio ácido, y hacia el cátodo en medio alcalino. — El punto de inversión del sentido de la electroósmosis no corresponde sin embargo en cada caso, a la neutralidad; suponiendo **J. Perrin** que las discordancias constatadas a este respecto, se debieran a perturbaciones secundarias, tales como la disolución parcial del polvo constituyente del

diafragma, lo que produciría un cambio en la composición del líquido investigado.

Con el fin de eliminar algunas dificultades que se presentan en el empleo del electroosmómetro de **J. Perrin,** el autor ha ideado el aparato que ilustra la

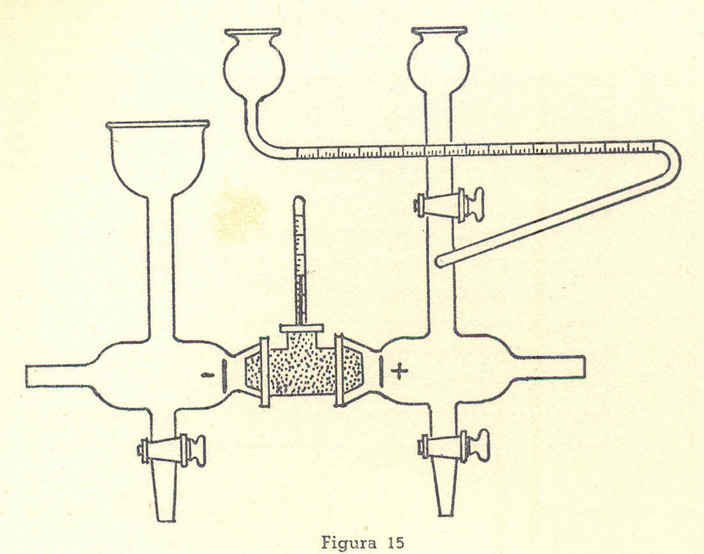


Figura 15

figura 15, en el cual el diafragma se encuentra dispuesto horizontalmente.

Para evitar las perturbaciones debidas al desprendimiento gaseoso por electrolisis, este electroosmómetro está provisto de electrodos reversibles de $Zn/ZnSO^4$ en los que se aplica la diferencia de potencial necesaria para provocar el fenómeno; teniendo además dos electrodos de platino dispuestos a ambos lados

del diafragma, mediante los cuales es posible determinar la caída de potencial que provoca el pasaje del líquido a través del mismo.

Para mantener constante durante la experiencia esta caída de potencial, se intercala en el circuito una resistencia regulable conectada en potenciómetro.

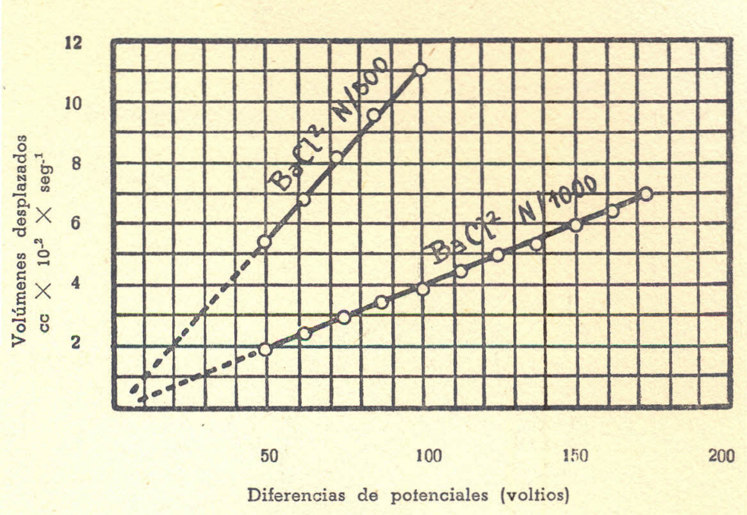


Figura 16

Ei diagrama que ilustra la figura 16 indica los resultados obtenidos operando a diferentes voltajes con soluciones de cloruro de bario de concentraciones N/500 y N/1000, empleando un diafragma de azufre precipitado.

El diagrama pone en evidencia la variación lineal

de los volúmenes de líquido desplazados, con respecto a las diferencias de potencial medidas en los electrodos de platino próximos al diafragma; así como la influencia de la concentración del electrolito en el fenómeno electroosmótico.

El potencial de escurrimiento. — Si se hace escurrir agua bajo presión a través de un tubo capilar, se

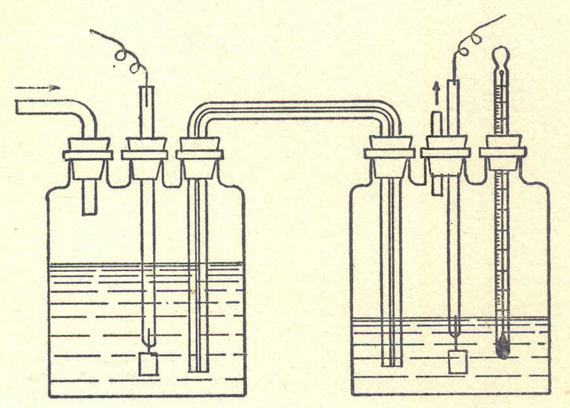


Figura 17

produce una diferencia de potencial entre dos electrodos colocados en la proximidad de las extremidades del mismo.

El dispositivo que ilustra la figura 17, permite constatar este fenómeno en el que se pueden obtener diferencias de potencial relativamente elevadas.

Utilizando el agua empleada en las medidas de conductibilidad, dicha diferencia de potencial se incrementa en 25 voltios por atmósfera de presión ejercida sobre el líquido (4).

Kruyt ha estudiado el efecto de los electrolitos sobre los potenciales de escurrimiento, observando que los electrolitos disminuyen dichos potenciales.

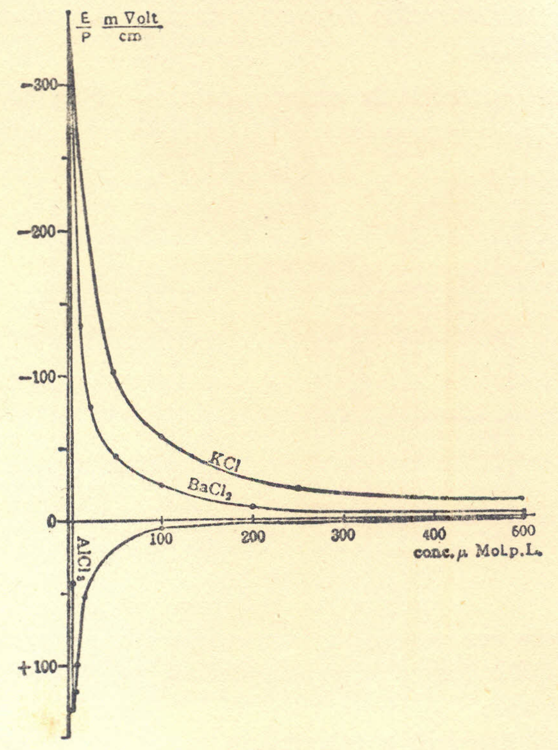


Figura 18

Como el electrodo hacia el cual se realiza el escurrimiento del líquido, se carga negativamente, el líquido se encontrará positivamente cargado con respecto a la pared del capilar, y por consiguiente el catión tendrá una carga opuesta a la misma.

La valencia de los cationes tiene una influencia tan notable en el fenómeno, que en ciertos casos, como sucede con el Al^{+++}, puede invertirse el sentido de la diferencia de potencial.

En la figura 18 aparecen los resultados obtenidos en las investigaciones realizadas por **Kruyt** (4).

Según puede observarse en dicha figura, los potenciales de escurrimiento expresados en milivoltios por centímetro de mercurio, disminuyen rápidamente con la concentración y la valencia del electrolito agregado.

Teorías de la electroósmosis. — Las experiencias realizadas por **Quincke,** provocando el desplazamiento de líquidos a través de tubos capilares mediante la acción de un campo eléctrico, condujeron a la idea de interpretar el fenómeno de la electroósmosis a través de tabiques porosos, como si se tratara del pasaje de líquidos a través de los múltiples capilares con que se supondría a aquéllos constituídos.

La figura 19 representa esquemáticamente el desplazamiento líquido a través de un capilar de radio r, y de longitud 1.

Si la pared interior del capilar, fijara selectivamente los cationes contenidos en el líquido en que se encuentra sumergido el diafragma, la difusión de los cationes a través del mismo sería tanto más difícil, cuanto mayor fuera su valencia; en cambio al atravesar los aniones el capilar, serían atraídos por la pared cargada positivamente, formándose así una película de aniones que revestiría la vena líquida.

El escurrimiento del líquido a través del capilar, daría origen por consiguiente a la formación de la "doble capa" de **Helmholtz,** constituída por el revestimiento iónico positivo de la pared interna del capilar y el revestimiento negativo de la vena líquida, la que se desplazaría hacia el electrodo de signo opuesto.

Denominando h, a la caída de potencial externa

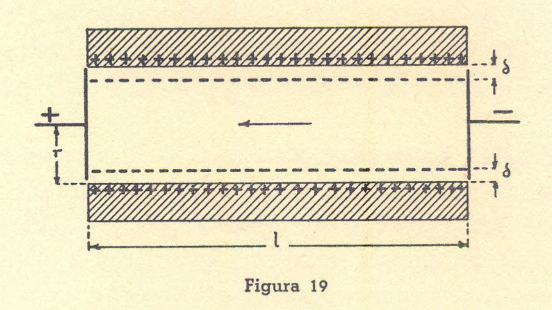


Figura 19

que provoca el movimiento del líquido, y e, a la carga por unidad de superficie de la doble capa, la fuerza eléctrica f, que se hará sentir por unidad de superficie será igual a:

$$f = h\,e$$

En las condiciones de régimen, esta fuerza deberá ser igual a la resistencia F, opuesta por la viscosidad η del medio:

$$F = \triangle\,\eta$$

siendo $\triangle$ el gradiente de las velocidades de escurrimiento.

De acuerdo con el diagrama de variación de velocidades que ilustra la figura 20, el gradiente de velocidades sería igual a:

$$\triangle = \frac{u}{\delta}$$

siendo u, el valor correspondiente a las velocidades en la parte central del capilar, y δ, la distancia a que comienza a reducirse rápidamente la velocidad de escurrimiento, la que sería nula en el punto de contacto con la superficie interna del capilar. — Esta distancia δ se ha supuesto igual a la separación entre las dos películas iónicas que constituyen la "doble capa".

Por consiguiente:

$$F = \frac{u}{\delta} \eta$$

El gasto q, a través del capilar será igual a:

$$q = \pi r^2 u$$

De donde:

$$u = \frac{q}{\pi r^2}$$

Por lo tanto:

$$F = \frac{q}{\delta \pi r^2} \eta = f = h e$$

De modo que el gasto q a través del capilar será igual a:

$$q = \frac{h\,e\,\delta\,\pi\,r^2}{\eta} \qquad (11)$$

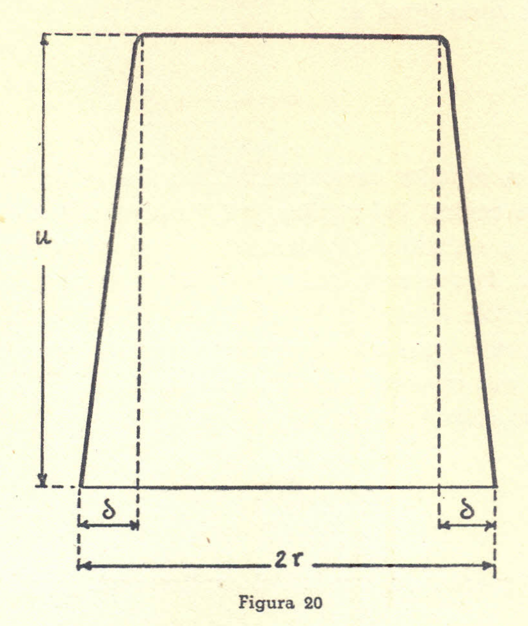


Figura 20

Por otra parte, el potencial ζ, del condensador constituído por la doble capa sería igual a:

$$\zeta = \frac{4\,\pi\,\delta\,s\,e}{D\,s} = \frac{4\,\pi\,\delta\,e}{D}$$

siendo D, la constante dieléctrica del medio, y s, la superficie de la "doble capa".

De la última expresión se deduce que:

$$\pi \, \delta = \frac{\zeta \, D}{4 \, e}$$

Introduciendo este valor en la fórmula (11) se tendrá finalmente para el gasto a través del capilar:

$$q = \frac{h \, r^2 \, \zeta \, D}{4 \, \eta}$$

Siendo H, la diferencia de potencial entre los electrodos y l su distancia, igual a la longitud del capilar, se tendrá:

$$h = \frac{H}{l}$$

$$q = \frac{H \, r^2 \, \zeta \, D}{4 \, \eta \, l}$$

Como la superficie S del diafragma, sería igual a la suma de las superficies de los capilares constituyentes, se tendrá:

$$S = \sum \pi \, r^2 = \pi \sum r^2$$

El gasto total Q a través del diafragma sería igual a:

$$Q = \sum q = \frac{H \, \zeta \, D}{4 \, \eta \, l} \sum r^2 = \frac{H \, \zeta \, D \, S}{4 \, \pi \, l \, \eta} \qquad \textbf{(12)}$$

La expresión (12) contiene las leyes que rigen el fenómeno de la electroósmosis, de acuerdo con las cuales, el volumen de líquido transportado es directamente proporcional a la sección del diafragma, a la diferencia de potencial aplicada, a la constante dieléctrica del medio y al potencial de la "doble capa", e inversamente proporcional al espesor del diafragma y a la viscosidad del líquido.

De acuerdo con la ley de Ohm:

$$H = R\,I$$

Pero R es igual a:

$$R = \frac{l}{S\,\kappa}$$

siendo κ la conductividad específica del líquido que atraviesa el capilar. — Por lo tanto:

$$H = \frac{l\,I}{S\,\kappa}$$

Introduciendo este valor en la expresión (12) se tendrá:

$$Q = \frac{I\,\zeta\,D}{4\,\pi\,\kappa\,\eta}$$

La fórmula que antecede expresa que para una intensidad de corriente determinada, el volumen de líquido transportado a través del diafragma, es independiente de su sección y de su espesor (5).

Además esta fórmula permite determinar experimentalmente el valor del potencial ζ de la "doble capa":

$$\zeta = \frac{4 \pi \kappa \eta Q}{I D}$$

La polarización de las membranas electroosmóticas. — De acuerdo con lo expuesto en el parágrafo que antecede, el fenómeno de la electroósmosis se encontraría estrechamente ligado con la polarización del diafragma empleado, por adsorción iónica selectiva.

J. Perrin, continuando las experiencias iniciadas por **Quincke,** llegó a establecer las leyes que rigen esta adsorción iónica, constatando que la electroósmosis sólo es posible, cuando se utilizan soluciones cuyo disolvente es ionizante. — De aquí surgió una referencia interesante sobre la naturaleza de la "doble capa", en favor de la hipótesis de que ésta se encuentre constituída por iones.

En lo que respecta a las soluciones acuosas, **J. Perrin** estableció las siguientes leyes relativas a la influencia de los electrolitos sobre las membranas electroosmóticas:

a) Cuando una membrana eléctricamente neutra en el agua pura, se sumerge en una solución que contiene únicamente iones monovalentes, su potencial aumenta siempre, si la solución contiene hidrogeniones en exceso, y disminuye siempre, si contiene en exceso hidroxiliones (6).

El aumento ó la disminución del potencial de la

membrana, es imputable en tal caso, a la adsorción de hidrogeniones ó de hidroxiliones por la misma.

Los demás iones monovalentes sólo modifican en forma insignificante el potencial de la membrana cuando su concentración es elevada; en estas condiciones los cationes lo aumentan ligeramente, y los aniones lo reducen muy poco.

b) Los iones polivalentes apenas modifican el potencial de una membrana primitivamente neutra; en cambio tienen una influencia notable sobre el potencial de una membrana polarizada por adsorción de hidrogeniones ó de hidroxiliones.

Un anión polivalente disminuye siempre el potencial de una membrana sumergida en una solución ácida; y un catión polivalente aumenta siempre el potencial de una membrana sumergida en una solución alcalina.— Una u otra variación, puede llegar hasta invertir el signo de la membrana.

Por otra parte, si el diafragma está constituído por una substancia de carácter polar acentuado, el signo de la carga correspondiente al ión adsorbido, estará determinado por esta polaridad.

Así por ejemplo, si se prepara el diafragma con una substancia de carácter básico fuertemente acentuado, se cargará positivamente. Tal es el caso de la alúmina, la que se carga positivamente, produciéndose el desplazamiento del líquido hacia el ánodo, tal como se ha indicado esquemáticamente en la figura 19.

Las investigaciones de **J. Perrin** y de **Elissafoff** relativas a la influencia de los electrolitos sobre el com-

portamiento de las membranas electroosmóticas han venido a demostrar que el ión de carga opuesta a la de la membrana es el que determina el efecto del electrolito agregado.

Cuanto mayor es la valencia de los iones antagonistas, tanto más acentuada será su influencia sobre la descarga de la membrana; en cuanto a los iones de igual signo, desempeñan en el fenómeno electroosmótico un rol secundario (4).

Entre las substancias de carácter básico que se cargan positivamente al actuar como membranas electroosmóticas, cabe mencionar a la alúmina, el carbonato de bario, el óxido férrico; por el contrario se cargan negativamente, la celulosa, el colodión, el agar-agar, el caolín, el azufre, el vidrio y los silicatos. — Pertenecen también a este grupo substancias relativamente neutras como la naftalina, el carborundo, el algodón, etc.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1). — **E. S. Hedges.** — Colloids. — Edward Arnold & Co. London, 1931.

(2). — **G. Génin.** — Osmose, Dialyse, Ultrafiltration. — Dunod. París, 1928.

(3). — **J. Alexander.** — Colloid Chemistry (Theoretical and Applied). — The Chemical Catalog Co. Inc. New York, 1926.

(4). — **H. R. Kruyt.** — Les Colloides. — Félix Alcan. París, 1933.

(5). — **A. W. Thomas.** — Colloid Chemistry. — Mc Graw-Hill Book Co. Inc. New York, 1934.

(6). — **A. Boutaric.** — Les Colloides et l'Etat Colloidal. — Félix Alcan. París, 1931.



IX. — EQUILIBRIO DONNAN

La difusión de los iones a través de las membranas semipermeables. — Cuando una membrana separa dos soluciones de electrolitos totalmente disociados, y las características de la membrana son tales que una de las especies de iones constituyentes del sistema no pueden atravesarla, los iones difusibles se distribuyen desigualmente a ambos lados de la membrana, originándose por tal motivo una diferencia de potencial.

Así por ejemplo, si se separan por una membrana semipermeable una solución acuosa de cloruro de sodio (NaCl) con rojo de Congo (NaR), de una solución de cloruro de sodio (NaCl) puro, la distribución de los iones al iniciarse la experiencia, será la siguiente:

$$\begin{array}{ll|l} Na^{+} = c & Na^{+} = c & Na^{+} = c \\ Cl^{-} = c & R^{-} = c & Cl^{-} = c \end{array}$$

suponiendo que las concentraciones iniciales de los iones formados, tengan todas el mismo valor c; e indicándose con R^{-} el ión coloidal de rojo de Congo no difusible a través del diafragma semipermeable.

Es evidente, que los iones susceptibles de atravesar la membrana, no pueden difundir en número ilimitado a través de la misma, puesto que por cada catión Na^{+} que la traviese en un sentido, deberá pasar tam-

bién un anión Cl^- en igual dirección. — Si así no ocurriera, se engendrarían enérgicas acciones electrostáticas que automáticamente regularían la difusión en las condiciones indicadas, a pesar de los valores diferentes de las movilidades iónicas (1).

La frecuencia con que un ión sodio y un ión cloro situados a la derecha del diafragma, chocan simultáneamente sobre la unidad de superficie de la membrana, dependerá del producto de las concentraciones iónicas en ese instante:

$$(Na^+)_d \, . \, (Cl^-)_d$$

Del mismo modo, la probabilidad para que un ión cloro y un ión sodio choquen simultáneamente sobre la pared izquierda de la membrana, será proporcional al producto:

$$(Na^+)_i \, . \, (Cl^-)_i$$

En el estado de equilibrio, deberá cumplirse que:

$$(Na^+)_i \, . \, (Cl^-)_i = (Na^+)_d \, . \, (Cl^-)_d \qquad \textbf{(13)}$$

Por consiguiente, se alcanzará el equilibrio, cuando el producto de las concentraciones correspondientes a los iones Na^+ y Cl^-, tenga el mismo valor a ambos lados de la membrana. — Pero como los iones Na^+ del compartimento derecho no provienen solamente de la disociación electrolítica del cloruro de sodio, sino también del rojo de Congo, se origina una perturbación en el equilibrio a ambos lados de la membrana.

Suponiendo que al alcanzarse el equilibrio, se hubiera producido una disminución x en las concentraciones de Na^+ y Cl^- en el compartimento de la izquierda, el estado final estaría representado esquemáticamente en la siguiente forma:

$Na^+ = c + x$	$Na^+ = c$	$Na^+ = c + x$
$Cl^- = c - x$	$R^- = c$	$Cl^- = c - x$

Sustituyendo valores en la ecuación (13) se tendrá:

$$(2\,c - x)\;(c - x) = (c + x)^2$$

De donde:

$$x = \frac{c}{5}$$

Por consiguiente, al alcanzarse el equilibrio, la concentración de cloruro de sodio será igual a $\frac{4c}{5}$ en el compartimento de la izquierda y a $\frac{6c}{5}$ en el de la derecha.

En estas condiciones, el número de partículas osmóticamente activas por unidad de volumen, sería igual a:

$$2\,c + \frac{8\,c}{5}$$

en el compartimento de la izquierda, e igual a $\frac{12}{5}c$ en el compartimento de la derecha.

De modo que la presión osmótica P' originada en estas condiciones sería, de acuerdo con la teoría de **Donnan** igual a:

$$P' = \left(2 + \frac{8}{5} - \frac{12}{5}\right) cRT = \frac{6}{5} cRT$$

Si se admite que la presencia del cloruro de sodio no tuviera influencia sobre la presión osmótica, por poder atravesar libremente el diafragma sus iones constituyentes, la presión osmótica P'' sería igual a:

$$P'' = 2cRT$$

Es decir que el valor deducido para la presión osmótica mediante la teoría de **Donnan,** sería inferior en un 40 % al determinado aplicando la ley de **van't Hoff.**

En el Cuadro XI se han reunido los resultados de las investigaciones realizadas por **Kruyt** (1), figurando en la columna de la derecha la relación entre los valores de la presión osmótica correspondiente al estado de equilibrio, deducidos por la teoría de **Donnan** (P') y por la ley de **van't Hoff** (P.'').

Las cifras que aparecen en último término en dicho Cuadro, ponen de manifiesto que si se parte de las concentraciones iniciales que allí se establecen, el cloruro de sodio se encontraría al alcanzarse el equilibrio, casi exclusivamente en el compartimento de la derecha.

CUADRO XI
Difusión a través de diafragmas semipermeables

Concentraciones iniciales			Concentraciones finales		$\frac{P'}{P''}$
Rojo de Congo NaR	NaCl total	Relación de concentraciones	NaCl %	$\frac{(NaCl)_d}{(NaCl)_i}$	
0,01	1	0,01	49,7	1,01	0,50
0,1	1	0,10	47,6	1,10	0,52
1	2	0,50	40,0	1,50	0,60
1	1	1	33,0	2	0,67
1	0,1	10	8,3	11	0,92
1	0,01	100	1,0	99	0,99

El potencial de membrana. — De acuerdo con las consideraciones expuestas, la difusión de los iones de sodio y de cloro a través de una membrana semipermeable, en presencia de una micela no difusible, originaría una desigual distribución del electrolito NaCl a ambos lados de la membrana. — Es decir que el sistema al alcanzarse el equilibrio vendría a constituir una pila de concentración.

Denominando C_d y C_i a las concentraciones finales de cloruro de sodio en los compartimentos de la derecha y de la izquierda, la fuerza electromotriz E de la pila de concentración así constituída, correspondería a la diferencia de potencial entre ambas caras de la membrana, la que de acuerdo con la fórmula aproximada de **Nernst** sería igual a:

$$E = \frac{R\,T}{n\,F} \log \frac{C_d}{C_i}$$

siendo n la valencia iónica y teniendo R, T y F su significado habitual.

En el diagrama que ilustra la figura 21 se han reunido los resultados obtenidos por **J. Loeb,** investigando la influencia de los electrolitos sobre el potencial

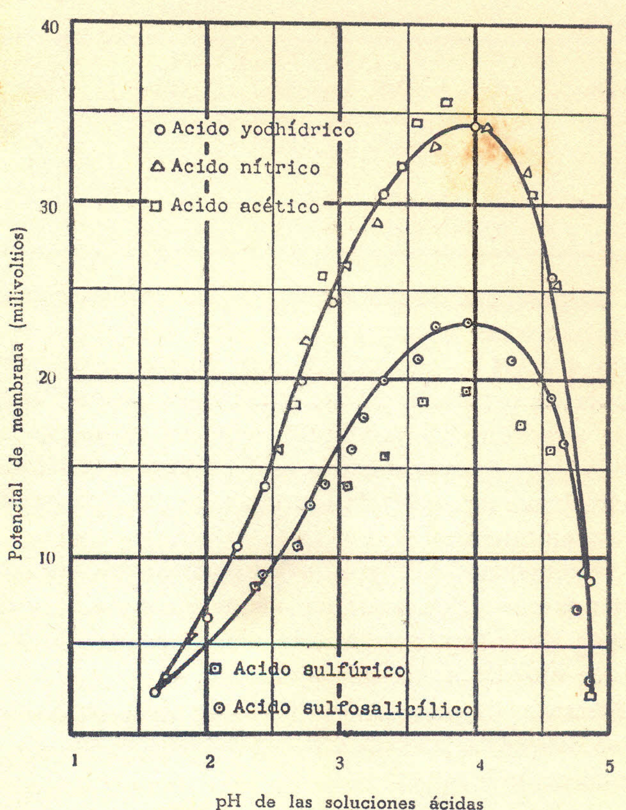


Figura 21

de membranas de colodión; las que estaban constituídas por cartuchos de 50 cc. en los que se colocaba el hidrosol a estudiar. — Los cartuchos se introducían luego dentro de la solución del electrolito considerado.

J. Loeb empleó en sus investigaciones, hidrosoles de gelatina al 1 % a los que se agregaban cantidades variables de distintos ácidos.

Las diferencias de potencial al alcanzarse el equilibrio se medían intercalando dos electrodos de calomel saturado a cada lado de la membrana, de modo que la fuerza electromotriz medida correspondía al sistema:

Hg	Hg^2Cl^2	KCl saturado	Hidrosol de gelatina	Membrana	Solución ácida	KCl saturado	Hg^2Cl^2	Hg

El valor así obtenido se denominó **potencial de membrana.**

Las experiencias de **J. Loeb** vinieron a confirmar la teoría de **Donnan,** deduciéndose de ellas varias conclusiones que ya habían sido previstas por ésta.

Según puede observarse en la figura 21, los puntos que corresponden a la influencia de los ácidos monovalentes sobre el potencial de membrana entre la solución de gelatina y la solución acuosa externa, se encuentran situados sobre una misma curva.

También ocurre algo idéntico con los puntos referentes a la influencia de los ácidos bibásicos, con la particularidad de que el lugar de estos puntos corresponde a una segunda curva que se encuentra muy por debajo de la de los ácidos monobásicos.

De aquí se deduce que la naturaleza química del anión no desempeña ningún rol en el fenómeno, tal como lo establece la teoría de **Donnan,** según la cual los equilibrios de membrana serían de naturaleza puramente electrostática, dependiendo únicamente de la carga eléctrica de los iones y no de su naturaleza.

Además ha demostrado **J. Loeb** que si el equilibrio de membrana de **Donnan** es la causa de la influencia de los ácidos sobre los potenciales de membrana de las soluciones proteicas, la acción de los ácidos monobásicos, debe ser rigurosamente superior en un 50 % a la de los ácidos bibásicos, para soluciones ácidas del mismo pH, en igualdad de temperatura y para la misma concentración de proteína.

Aplicaciones de la teoría de Donnan. — De acuerdo con la definición de **Wo Oswald** el estado coloidal correspondería a un sistema heterogéneo y disperso, constituído por lo menos de dos fases; tal como el formado por una substancia finamente dividida en suspensión en un líquido.

El estudio de los sistemas coloidales, ha conducido al problema de equilibrios químicos entre diferentes fases; problema cuyo análisis termodinámico ha adquirido una gran importancia a partir de las investigaciones de **Donnan** sobre el equilibrio de los electrolitos a través de las membranas semipermeables.

Donnan ha generalizado su teoría a los electrolitos coloidales, considerando el caso de los sistemas monodispersos simple y múltiplemente ionizados, así como el de los sistemas polidispersos múltiplemente ioniza-

dos; habiendo llegado a establecer expresiones que permiten determinar la presión osmótica y las masas molares de los electrolitos coloidales en función de los resultados obtenidos en el equilibrio de membrana (3).

Conviene hacer notar que la teoría de **Donnan** ha tenido también importantes aplicaciones en otros dominios de la ciencia. Así por ejemplo, el tanado de las pieles se realiza de acuerdo con un principio deducido directamente del equilibrio **Donnan,** el que ha permitido prever cuantitativamente la descomposición hidrolítica de las sales neutras en presencia de una membrana.

Por otra parte, las ciencias biológicas han llegado a conclusiones interesantísimas, demostrándose por ejemplo, que el líquido céfalo-raquídeo se encuentra en equilibrio de membrana con el serum, y que sucede algo semejante entre los glóbulos de la sangre y el plasma (4).

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

(1). — **H. R. Kruyt.** — Les Colloides. — Félix Alcan. París, 1933.

(2). — **R. H. Bogue.** — Traité de Chimie Colloidale. — Hermann y Cie. París, 1928.

(3). — **F. G. Donnan.** — Molar (micelar) mass, electrovalency of ions and osmotic pressure of colloidal electrolytes. —Faraday Society. London, 1935.

(4). — **N. Marinesco.** — Equilibrie de Membrane. — Hermann y Cie. París, 1934.



